

ダイヤモンド半導体を用いた低電圧印加による真空への電子放出

| | |
|--------|---|
| 著者 | 工藤 唯義 |
| 発行年 | 2015 |
| 学位授与大学 | 筑波大学 (University of Tsukuba) |
| 学位授与年度 | 2015 |
| 報告番号 | 12102乙第2762号 |
| URL | http://hdl.handle.net/2241/00134980 |

ダイヤモンド半導体を用いた低電圧印加による真空への電子放出

工藤 唯義

2015 年 7 月

筑波大学審査学位論文

博士（工学）

ダイヤモンド半導体を用いた低電圧印加による真空への電子放出

工藤 唯義

筑波大学数理物質科学研究科審査

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 序論 | 5 |
| 1.1 はじめに | |
| 1.2 ダイヤモンドの物性 | |
| 1.3 人工的なダイヤモンド作製法 | |
| 1.3.1 高温高圧 (HPHT) 法 | |
| 1.3.2 化学気相成長 (CVD) 法 | |
| 1.4 一般的なダイヤモンドの分類法 | |
| 1.5 半導体としてのダイヤモンド | |
| 1.5.1 不純物を含んだダイヤモンド | |
| 1.5.2 ダイヤモンドのユニークな特性・負の電子親和力 (NEA) | |
| 1.5.3 ダイヤモンドのユニークな性質・励起子の存在 | |
| 1.6 電子放出源 | |
| 1.6.1 ダイヤモンドを用いた冷陰極 | |
| 1.6.2 窒素添加ダイヤモンドを用いた冷陰極 | |
| 1.7 本研究の目的 | |
| 1.8 本論文の構成 | |
| 第 2 章 lb ダイヤモンド上狭間隔電極間電流と電子放出 | 24 |
| 2.1 はじめに | |
| 2.2 本研究に用いた lb ダイヤモンド試料の特性 | |
| 2.2.1 抵抗率及びホール効果測定による lb ダイヤモンド試料の評価 | |
| 2.3 試料準備と測定セットアップ | |
| 2.4 測定結果 | |
| 2.4.1 酸素処理表面と水素処理表面の測定結果の比較 | |
| 2.5 酸素処理表面を用いた詳細な測定結果 | |
| 2.5.1 コンタクト電流 (I_{CON}) 特性 | |
| 2.5.1.1 コンタクト間隔 (S_{CON}) の影響 | |
| 2.5.1.2 コンタクト電流による可視発光現象 | |
| 2.5.2 コレクタ電流 (I_{CL}) 特性 | |
| 2.5.2.1 試料コレクタ間距離 (d_{S-C}) による影響 | |
| 2.5.2.2 コンタクト電圧 (V_{CON}) の正負とコレクタ電圧 (V_{CL}) 特性 | |
| 2.5.2.3 コンタクト間隔 (S_{CON}) による特性の変化 | |

| | | |
|---------|------------------------------------|----|
| 2.5.2.4 | コンタクト電圧のスweep方向による特性の変化 | |
| 2.6 | まとめ | |
| 第3章 | n型及びIIb、IIa ダイヤモンド上狭間隔電極間電流と電子放出 | 50 |
| 3.1 | はじめに | |
| 3.2 | 実験に用いた試料 | |
| 3.2.1 | 抵抗率及びホール効果測定 | |
| 3.3 | 試料準備と測定セットアップ | |
| 3.4 | 測定結果 | |
| 3.4.1 | リン添加 n 型ダイヤモンド | |
| 3.4.2 | ホウ素添加 p 型 IIb ダイヤモンド | |
| 3.4.3 | 不純物が添加されていない IIa ダイヤモンド | |
| 3.5 | 同一電極間隔での特性比較 | |
| 3.6 | まとめ | |
| 第4章 | ダイヤモンド内の電流と電子放出のメカニズム | 63 |
| 4.1 | コンタクト電流の伝導メカニズム | |
| 4.2 | コレクタ電流の放出メカニズム | |
| 4.3 | 「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の発生メカニズム | |
| 4.3.1 | インパクトイオン化の場合 | |
| 4.3.2 | ダブルインジェクションの場合 | |
| 4.4 | 電子放出特性についての改善策 | |
| 第5章 | 総括 | 77 |
| | 謝辞 | 79 |
| | 研究業績 | 80 |

第1章 序論

1.1 はじめに

ダイヤモンドは古代からその存在が広く知られ、洋の東西を問わず珍重されてきた。特にその輝きの美しさから宝石としての人気が高く、現代においても多くの人々を魅了し続けている。ダイヤモンドは光の屈折率が高いことから全反射が起こりやすく、他の宝石と比べて特に輝きが優れる。また硬度が非常に高いことから、表面に細かな傷が付きにくく、身に付けていてもその輝きが衰えにくい。ダイヤモンドの宝石として素晴らしさは、これらの優れた光学的、物理的特性を反映している。また、ダイヤモンドの諸物性は際立ったものが多く、宝石として以外にも様々な用途が存在する。ダイヤモンドは半導体としての物性も優れており、電子デバイス材料として期待されているが、その中でも特に、電子放出源としての応用が期待されている。

本論文ではダイヤモンドを用いて、低印加電圧で動作する電子放出源を作製し、実際に 100 V 以下での電子放出を確認した。また、ダイヤモンドからの電子放出メカニズムを検討するため、伝導メカニズムの異なったダイヤモンドを用いて比較実験を行った。

1.2 ダイヤモンドの物性^{1,2)}

ダイヤモンドは炭素原子のみからなる単元素結晶であり、構成する炭素原子同士が4方向に共有結合している。このような構造をダイヤモンド構造と呼び、他の14族元素も同様の構造をとる。図1.1にダイヤモンド構造の単位格子を示す。格子定数は357 pm、密度は3.52 g

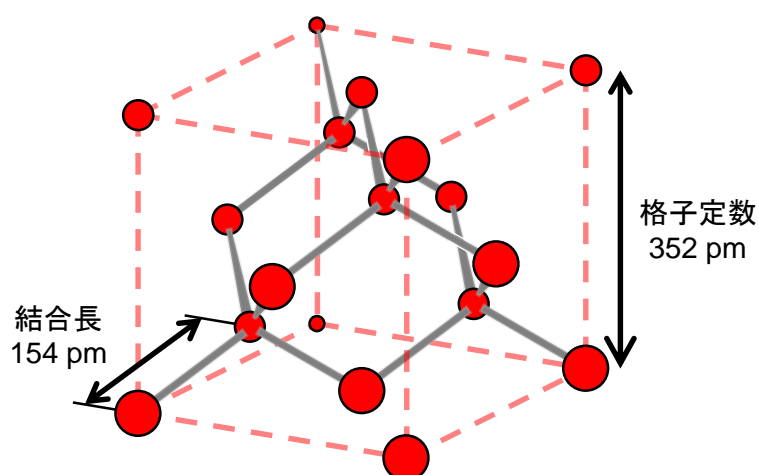


図1.1 ダイヤモンドの単位格子の原子結合模型

cm⁻³である。

炭素は原子番号が 6、第 2 周期の 14 族の非金属 p ブロック元素であり、電子配置は[He] 2s² 2p²で表される。ダイヤモンドの炭素－炭素間結合距離は 154 pm と短く、結合エネルギーは 7.38 eV である。これはシリコンの 5.81 eV、ゲルマニウムの 3.88 eV などと比べて強く、そのため非常に硬いという性質を持つ。ダイヤモンドのモース硬度は地球上で最も高い 10 とされるが、モース硬度は引っかき傷に対する硬さを順番に並べたものであり定量性がない。定量性の有るヌープ硬さ（押し込み硬さの指標）は 7000 であり、コランダム（モース硬度が 9）の 2200 よりも 3～4 倍程高い。

また物理的・化学的にも安定性が高く、強酸や強塩基にも侵される事がない。シリコンを溶かすことで知られるフッ硝酸にも不溶である。このように非常に安定性の高いダイヤモンドであるが、熱力学的には常温常圧における最安定状態ではない。常温常圧における最安定状態はグラファイト（石墨）であり、ダイヤモンドは準安定状態である。ダイヤモンドが最安定となるのは高温高压下であり、天然に産出されるダイヤモンドは主に地中の極深く、高温高压な場所で形成されたものが、長い年月をかけて地表近くまで移動してきたものであると考えられている。最安定状態でないため、相転移に必要な活性化エネルギーが供給されれば、ダイヤモンドはグラファイト化してしまう。しかしながらその活性化エネルギーが大きいため、一度形成されたダイヤモンドは常温常圧においても半永久的にその構造が維持される。

ダイヤモンドの物理的な物性として熱伝導性が非常に高く、特に室温において 22～25 W/cm K と物質中最高の値が報告されており、これは銅の 4～5 倍に相当する。ダイヤモンド中の音速は、室温において 1.8×10^6 cm/s と地球上の物質で最も速い。熱膨張率は 8×10^{-7} K⁻¹ と地球上の物質で最も低く、ヤング率・体積弾性率はそれぞれ 1050 GPa、500 GPa と地球上の物質で最も高い。

光学的特性として、純粋なダイヤモンドは透過領域が紫外から赤外まで広い範囲に渡っているため、見た目は無色透明である。また屈折率が 2.42 と非常に高いことから、入射した光が全反射を起こしやすく、人間の目には輝いて見える。そのため宝飾用途に高い価値を持つと評価されており、宝石の代表格として世界的に流通している。

このようにダイヤモンドには、非常に特徴的な特性が多数存在する。ダイヤモンドは古くから天然のものが、宝飾用途に流通していたことから、一般的に高価な宝石というイメージが強い。しかしながら 20 世紀半ばに人工的な作製方法がいくつか開発されており、それぞれの物性を生かした用途への実用化が進められている。例として、ダイヤモンドはその硬さから、砥粒や研磨剤、各種工具など主に掘削作業に適しており、既に広く流通している。これらの用途には結晶の大きさや純度等がそれ程重要でないため、人工的に大量合成したダイヤモンドが安価で取引されており、その市場も大きいものとなっている。高い熱伝導性は、ヒ

ートシンク、ヒートスプレッダとして用いるのに適しているため、応用研究が進められており、粉末ダイヤモンドを用いた放熱用グリスなどは既に市販されている。また、ダイヤモンドの硬さや音速・弾性率などはスピーカー振動膜に用いた際、高周波数域での使用に適しており、主に高級オーディオ機器に搭載されている。光学的な特徴から、主に科学実験機器に使用する窓材に利用されることも多く、特に原子番号が低い炭素で出来ていることから X 線窓に適している。

1.3 人工的なダイヤモンド作製法

ダイヤモンドが炭素のみで構成されることは、フランスの化学者ラヴォアジエが燃焼実験を行うことで 18 世紀に明らかにされた。その後、炭素からダイヤモンドを人工的に作り出そうとする試みが行われるようになったが、実際に作製できるようになったのは 20 世紀に入ってからである。

21 世紀初頭の現在、ダイヤモンドを人工的に得る方法は大きく分けて 2 種類存在する。1 つはダイヤモンドが熱力学的に最安定となる高温、高圧状態を用いる高温高圧（High Pressure High Temperature; HPHT）法であり、もう 1 つは低温低圧下での化学気相成長（Chemical Vapor Deposition; CVD）法である。

1.3.1 高温高圧（HPHT）法

炭素の状態図から、ダイヤモンドが最安定状態となるのは高温高圧環境下であるため、ダイヤモンドを合成するためには、炭素源を高温高圧環境にさらすという方法が考えられる。具体的には、ニッケルなどの鉄族金属を触媒として、1800 K、10 GPa 程度の条件下で、ダイヤモンド種結晶の上にダイヤモンドを成長させる。このような方法を HPHT 法と呼び、1955 年にアメリカゼネラルエレクトリック社の研究チームによって開発された³⁾。HPHT 法が開発された当初は成長速度が遅く、製造コストが非常に高くなることから、商業生産は不可能であると考えられていた。しかしその後、超高压発生技術の発展とともに結晶成長技術が大きく進展し、1 cm を超える大きさのダイヤモンドも作製出来るようになった。現在では、高品質なダイヤモンドの低コストでの作製が可能となったが、高温高圧状態を作り出すためには大規模な装置を用いる必要がある。

また、HPHT 法でのダイヤモンド成長時に窒素を不純物として適量添加することで、成長速度が増加することが知られている²⁾。成長速度の増加により作製時間が短縮され、作製コストを低減させることが出来る。作製したダイヤモンドの用途によって、例えば砥粒や研磨剤、各種工具などに用いる際には、不純物の有無よりも価格が重要視されるため、窒素を含んだダイヤモンドは広く生産されている。特に HPHT 法を用いて意図的に窒素を添加すると、後述する分類法でタイプ Ib とされるダイヤモンドが作成されるが、これは不純物を含まない

ようなダイヤモンドよりも安価に購入出来る。

爆薬などを爆発させることで瞬間的に高温高压状態を得る方法も存在し、これは爆轟法と呼ばれる。爆轟法では 10 nm 程度のごく小さなナノダイヤモンドしか得られないが、ダイヤモンドの特徴の一つである硬さを生かした研磨剤等に用いることが出来るため、商業的な生産が盛んに行われている。

1.3.2 化学気相成長（CVD）法

HPHT 法とは異なり化学的な反応を用いることで、常圧に近いような低圧状態においてダイヤモンドを人工的に成長させる方法を化学気相成長（CVD）法と呼ぶ。古くは 1956 年にソ連の Derjaguin ら⁴⁾、1958 年にアメリカの Evarsole ら⁵⁾により特許が取得されているが、1982 年に日本の無機材研の松本らにより、熱フィラメント CVD を用いた、メタンからのダイヤモンド作製が報告された⁶⁾ことから、広く研究が行われるようになった。

CVD 法では一般的に、水素で希釈した炭素源（主にメタンガス）を装置に導入し、様々な方法でエネルギーを与えて導入ガスをラジカル化することで、装置内の基板上にダイヤモンドを成長させる。この時、基板に堆積した炭素の内、グラファイト成分はラジカル化した水素により選択的にエッチングされ、その結果ダイヤモンド成分のみが基板上に残る。CVD 法は HPHT 法と比べ、小規模な装置での作製が可能となるため、大学の研究室レベルでもダイヤモンドの研究を行えるようになった。

また、装置内に導入するガスに不純物源を添加することで、HPHT 法では得られなかったような、新たな不純物を添加したダイヤモンドの作製が可能になった。特に、1997 年に小泉らにより、n 型伝導を示すリン添加ダイヤモンドの作製が報告された⁷⁾。これによりダイヤモンドのみで pn 制御を行うことが可能となり、ダイヤモンドの特性を生かした電子デバイス開発が大きく進展してきた。

1.4 一般的なダイヤモンドの分類法²⁾

ダイヤモンドは一般的に、含まれる不純物の種類や量、その取り込まれ方によっていくつかの種類に分類される。これらは紫外線の透過や赤外線吸収によって判断され、それぞれの種類によって異なる特徴を持つ。一般的なダイヤモンドの分類方法を整理し、表 1.1 に示す。

ダイヤモンドの中でも窒素を不純物として多く含むものは I 型と呼ばれ、さらにその窒素の含まれ方によって Ia 型と Ib 型に分けられる。Ia ダイヤモンドは窒素原子が凝集し、薄板状に集まった形で存在するもので、天然に産出されるダイヤモンドの大部分がこの型に分類される。Ia 型の中でも、特に窒素原子 2 つがペアになった取り込まれ方を IaA 型と呼び、このタイプは可視光を吸収しない。また多数の窒素原子が凝集した取り込まれ方を IaB 型と呼

| | I型 | | II型 | |
|-----|---------------|-----------|----------|--------|
| | Ia型 | Ib型 | IIa型 | IIb型 |
| 不純物 | 窒素を多く含む | | 窒素を含まない | |
| | 幾つかの窒素が凝集している | 置換位置に孤立窒素 | ホウ素を含まない | ホウ素を含む |
| 色 | 無色～黄色 | 黄色 | 無色 | 青色 |
| その他 | 天然石の大部分 | 人工石の大部分 | 高熱伝導性 | 半導体的特性 |

表1.1 ダイヤモンドの含有不純物の種類と取り込まれ方による分類法

び、このタイプは黄色から茶の呈色が見られる。Ib ダイヤモンドは、窒素原子を孤立置換位置に取り込んでおり、その濃度によって黄色から茶色を呈する。また、そのような窒素の取り込まれ方も Ib 型と呼ばれる。前述したように HPHT 法で、成長速度を上げるため意図的に窒素添加すると、このタイプのダイヤモンドが得られる。そのため、人工の Ib ダイヤモンドは比較的安価に入手できる。

窒素を含まないダイヤモンドは II 型と呼ばれ、さらにホウ素の有無によって IIa 型と IIb 型に分けられる。IIa 型は窒素・ホウ素ともに非常に少ないタイプであり、無色透明で宝石として高く評価される他、熱伝導率が非常に高いという特徴を持つ。IIb 型はホウ素を不純物として含んでおり、青色を呈するためブルーダイヤモンドとして珍重される。ダイヤモンド中のホウ素はアクセプターとして振る舞うことから、p 型の半導体特性を示す。

このような分類法は天然ダイヤモンドを判別するために考案されたもので、最近になって作製できるようになった、リンを不純物として添加されたダイヤモンドなどには、このような分類名は付けられていない。

1.5 半導体としてのダイヤモンド^{2, 8)}

半導体という観点から考えた場合、ダイヤモンドは他の材料と比べて極端に優れた特性が数多く存在する。ダイヤモンドと他の代表的な半導体の物性値の比較を表 1.2 に示す。

ダイヤモンドのバンドギャップは 5.47 eV と非常に広く、ワイドギャップ半導体に分類される。電子と正孔の移動度は室温においてそれぞれ 4500、3800 cm²/V s と、ともに高い値が CVD ダイヤモンドで報告されている⁹⁾。電子と正孔の飽和速度も 2.7×10^7 、 1×10^7 cm/s と速い。比誘電率は 5.7 と比較的低い。

バンドギャップが広いことから、ダイヤモンド中に大きな電界が印加されても、ツェナー効果やインパクトイオン化による降伏現象が起きにくい。実際に、CVD 法でホウ素を 10^{18}

| | | ダイヤモンド | シリコン | 4H-SiC | a-GaN |
|----------------------------------|----|--------|------|--------|-------|
| バンドギャップ (eV) | | 5.47 | 1.12 | 3.25 | 3.39 |
| 比誘電率 | | 5.7 | 11.8 | 9.7 | 12 |
| 移動度 ($\text{cm}^2/\text{V s}$) | 電子 | 4500 | 1450 | 1000 | 1350 |
| | 正孔 | 3800 | 500 | 115 | 370 |
| 飽和ドリフト速度 (10^7 cm/s) | 電子 | 2.7 | 1 | 2 | 1.9 |
| | 正孔 | 1.1 | 0.72 | | |
| 絶縁破壊電界 (MV/cm) | | 5.6 | 0.25 | 3 | 4 |
| 熱伝導率 (W/cm K) | | 22-25 | 1.56 | 4.9 | 1.95 |

表1.2 代表的な半導体の物性値の比較

cm^{-3} 添加しホモエピタキシャル成長させたダイヤモンドにおいて、20 MV/cm 以上の絶縁破壊電界が報告されており¹⁰⁾、これは他の半導体と比べても高い値となっている。そのためダイヤモンドは、特にパワーデバイス用途に有望とされ、研究が進められている。その際には、先程紹介した高い熱伝導度により、動作時に発生した熱を素早く拡散することを意味し、特に大電流での動作が期待できる。

1.5.1 不純物を含んだダイヤモンド

純粋なダイヤモンドは非常に高抵抗であるが、他の半導体と同様に、不純物を添加することで電気的特性が変化する。ダイヤモンドへの添加が可能な不純物には、窒素、ホウ素、リンが知られていて、一般的に p 型伝導にはホウ素を、n 型伝導にはリンが用いられる。ダイヤモンドはバンドギャップが広く、比誘電率も小さいため、ダイヤモンド中の不純物準位は、非常に深いエネルギー位置に形成される。図 1.2 にダイヤモンド中の主要な不純物準位を示す^{11,12,15)}。

ホウ素は 13 族元素であり、ダイヤモンド中において価電子帯上端より 0.37 eV 上に、アクセプター準位を形成する¹¹⁾。またリンは 15 族元素であり、伝導帯下端より 0.57 eV 下に、ドナー準位を形成する¹²⁾。これらの不純物準位は他の半導体、例えばシリコンなどと比べて非常に深く、室温の熱エネルギー (300 K において約 26 meV) よりも著しく大きい。そのため、室温付近ではいわゆる凍結領域であり、それぞれ p 型、n 型伝導を示すものの、価電子帯・伝導帯中のキャリア濃度は、添加した不純物濃度と比べて数桁小さいものとなる。しかしながら、ダイヤモンドは炭素間結合が強いため、不純物添加量を $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上まで増やしても抵抗率が下がり続ける。高濃度に不純物を添加されたダイヤモンドでは、環境温度が低下

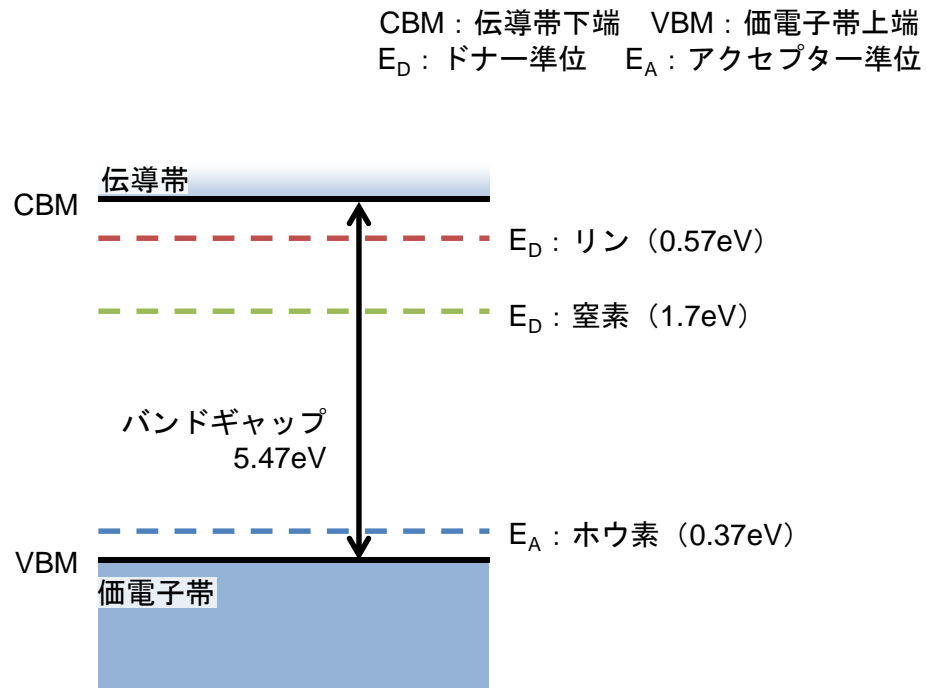


図1.2 ダイヤモンド内に形成される主な不純物準位のエネルギー位置

することで、バンド伝導からホッピング伝導に変化する。そのため、80 K 程度の液体窒素温度においても、電流を流すことが可能である。また、 $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のホウ素が添加されたダイヤモンドは金属的伝導特性を示し¹³⁾、 10^{21} cm^{-3} 以上のホウ素が添加されたダイヤモンドは 10 K 以下の極低温環境下で超伝導を示す¹⁴⁾。このような高い不純物濃度においても抵抗率が下がり続けるのも、ダイヤモンドの特徴である。

一方で 15 族元素である窒素は、ダイヤモンド中の孤立置換位置に取り込まれることで、伝導帯下端より 1.7 eV と非常に深いドナー準位を形成する¹⁵⁾。これは、置換位置の窒素により結晶が歪み、活性化エネルギーが増加するためとされる。そのため、Ib ダイヤモンドは高温領域（500 K 以上）の領域で n 型伝導を示すが、ドナー準位が深いことから、温度低下とともに急激にキャリア濃度が減少し、室温付近では非常な高抵抗を示すことから、一般的に絶縁体として扱われることが多い。前述したように、HPHT 法により作製された Ib ダイヤモンドは比較的安価で入手可能であり、ダイヤモンドで電子デバイスを作製する際の絶縁基板として利用されている。

1.5.2 ダイヤモンドのユニークな特性・負の電子親和力 (NEA)

ダイヤモンドには他の半導体にはないような、ユニークな性質がいくつか存在する。その一つとして、負の電子親和力 (Negative Electron Affinity, NEA) が挙げられる。電子親和力 χ

CBM : 伝導帯下端 VBM : 価電子帯上端
 E_F : フェルミ準位 VL : 真空準位

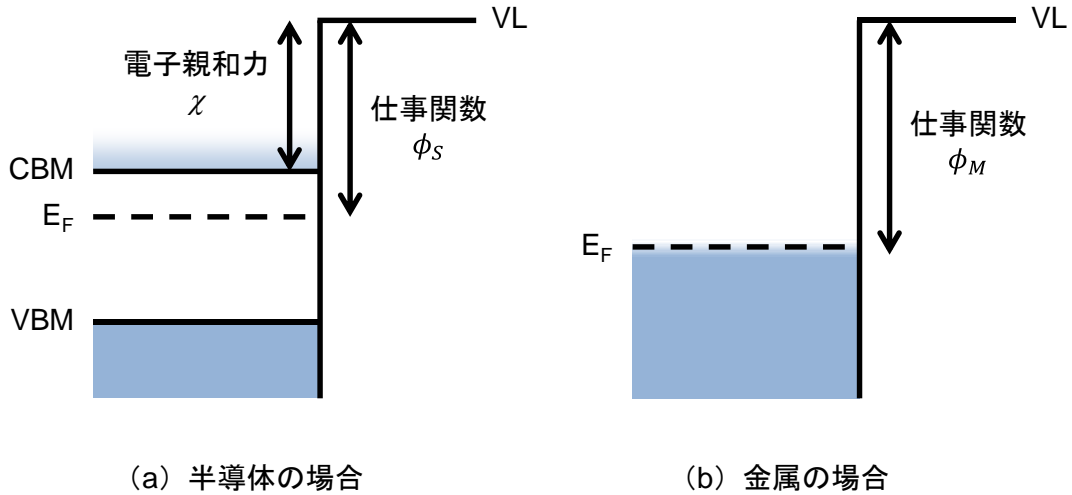


図1.3 電子親和力と仕事関数の定義

は、半導体表面の伝導帯下端 (Conduction Band Minimum; CBM) と真空準位 (Vacuum Level; VL) のエネルギー差で定義される¹⁶⁾。

$$\chi = E_{VL} - E_{CBM} \quad (1.1)$$

上式において、 E_{VL} は真空準位の、 E_{CBM} は伝導帯下端のエネルギーをそれぞれ示している。電子親和力と似た量として仕事関数があるが、仕事関数 ϕ は通常、その物質のフェルミ準位と真空準位の差を表す。

$$\phi = E_{VL} - E_F \quad (1.2)$$

E_F はフェルミ準位のエネルギーである。図 1.3 に (a) に半導体の場合、(b) に金属の場合の、電子親和力と仕事関数について、エネルギーの模式図を示す。

金属はフェルミ準位付近まで電子が埋まっているため、金属から真空へ電子を取り出すために必要なエネルギーは仕事関数に相当する。それに対して、半導体から真空へ電子を取り出す際、伝導帯からの場合に必要なエネルギーが電子親和力に相当する。価電子帯からの場合には、電子親和力とバンドギャップを足したエネルギーが必要となる。

シリコンの電子親和力は、表面状態にも依存するが概ね +4 eV 程度である。このように、

一般的な半導体表面の電子親和力は正の値を示す（Positive Electron Affinity, PEA）。それに対して、Himpsel らは 1979 年に光電子放出の結果から、天然 IIb ダイヤモンドの（111）面が NEA となることを報告した¹⁷⁾。その後 Pate らにより、ダイヤモンドの酸素終端表面の電子親和力が正となることと^{18,19)}、ダイヤモンド表面の終端元素との間に電気二重層が発生する事により、実際には PEA である表面が実効的に NEA 特性を示すというモデルが提案された²⁰⁾。図 1.4 に半導体の PEA 表面と NEA 表面について、模式図を示す。(a) はシリコンなど通常の半導体に多く見られる PEA 表面を示しており、伝導帯下端が真空準位よりも低いエネルギー位置に存在する。(b) は伝導帯下端が真空準位よりも高く、真の NEA 表面と呼ばれる。それに対して (c) のような実効的な NEA 表面は、実際は PEA である表面付近に、下向きのバンドベンディングが存在することで、擬似的に NEA 特性を示す。

炭素の電気陰性度（ポーリング）は 2.55 と比較的大きな値をとる。ダイヤモンドの表面が炭素以外の元素で終端されると、炭素との電気陰性度の違いにより電気二重層が発生する。水素は電気陰性度が 2.2 であり、ダイヤモンドが水素で終端されると、炭素原子は負に、水素原子は正に分極して電気二重層を形成することで NEA 表面となる。ダイヤ表面の NEA の値は、不純物の種類や面方位によってあまり変化せず、（111）面および（001）面ともに -1.1 eV と報告されている²¹⁾。それに対して、酸素は電気陰性度が 3.44 と大きいため、形成される電気二重層は向きが逆になり、酸素終端表面は PEA となる。PEA の値は処理方法や面方位によって異なるが、溶液酸化処理された（001）面において +1.7 eV と報告されている²²⁾。

ダイヤモンド以外の物質、例えば高濃度に不純物添加された p 型シリコンやヒ化ガリウムの表面に、電気陰性度が 0.79 と非常に低いセシウムを表面に吸着させることで、実効的な

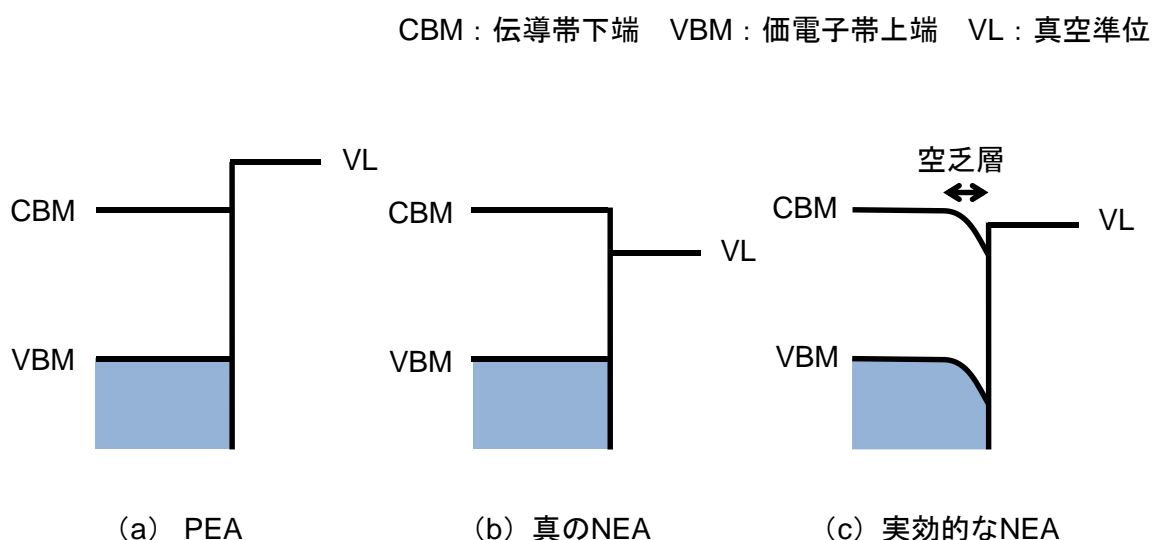


図1.4 半導体表面のバンド構造の概念図

NEA 表面（図 1.4（c））を得ることが出来る。実際に、ヒ化ガリウムのセシウム吸着表面の NEA を利用した光電子放出源が開発されている²³⁾。しかしながら、セシウムはアルカリ金属であり反応性が高いため、超高真空中でしか動作することができず、当然大気中に取り出すことも出来ない。それに対して、ダイヤモンドの水素終端表面は非常に安定性が高く、大気中でも失われない。これはデバイスとして利用する際に大きな利点となる。また、ダイヤモンドのセシウム化表面も NEA を示すが、その安定性は高く、大気に暴露しても失われないと報告されている²⁴⁾。

NEA 表面の伝導帯下端は真空準位よりも高いエネルギーに位置しており、これは伝導帯から真空へ電子が出ていく際に、エネルギー障壁が存在しないことを意味している。そのため、NEA 表面は真空へ電子を取り出すデバイス、電子放出源への応用が期待される。またダイヤモンドは酸素終端 PEA 表面であっても、その値は他の半導体と比べて小さいため、伝導帯から真空へ電子放出が起こる際のエネルギー障壁が低くなる。このように負、または正であっても小さい値を示す電子親和力は、ダイヤモンドを電子放出源として応用する上で非常に大きなメリットとなる。

1.5.3 ダイヤモンドのユニークな性質・励起子の存在

ダイヤモンドのユニークな特性の一つに、励起子の安定性が非常に高いことが挙げられる。励起子とは伝導帯中の自由電子と価電子帯の自由正孔が、クーロン力により引き合ってお互いに束縛しあい、安定化した状態を指す。ダイヤモンド中に生成される励起子はワニエ型であり、その結合（束縛）エネルギーは水素原子モデルで近似され、その物質の比誘電率が小さいほど強くなる。例として、ダイヤモンドとシリコンの比誘電率はそれぞれ 5.7、12 であり、励起子の結合エネルギーは 80 meV と 12 meV である。

一般に、自由電子と自由正孔、励起子が同時に存在する場合、それぞれの化学ポテンシャルにより平衡状態が保たれ、それぞれの濃度は以下の式に従う²⁵⁾。

$$n_e n_h = \left(\frac{2\pi kT}{h^2} \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)^{3/2} n_{ex} \exp \left(-\frac{E_{ex}}{kT} \right) \quad (1.3)$$

この時、 n_e は自由電子濃度、 n_h は自由正孔濃度、 π は円周率、 k はボルツマン定数、 T はその物質の温度、 h はプランク定数、 m_e^* 、 m_h^* はそれぞれ電子、正孔の有効質量、 n_{ex} は励起子濃度、 E_{ex} は励起子の結合エネルギーである。この式から、励起子濃度は物質の温度（熱エネルギー）に強く依存することが判る。シリコンの励起子結合エネルギーは、室温の熱エネルギー（26 meV）と比較して小さいため、室温環境下では電子と正孔が解離してしまい、励起子が安定に存在できない。そのため、シリコンにおいて励起子が関与するような

CBM : 伝導帯下端 VBM : 価電子帯上端 E_T : トラップ準位

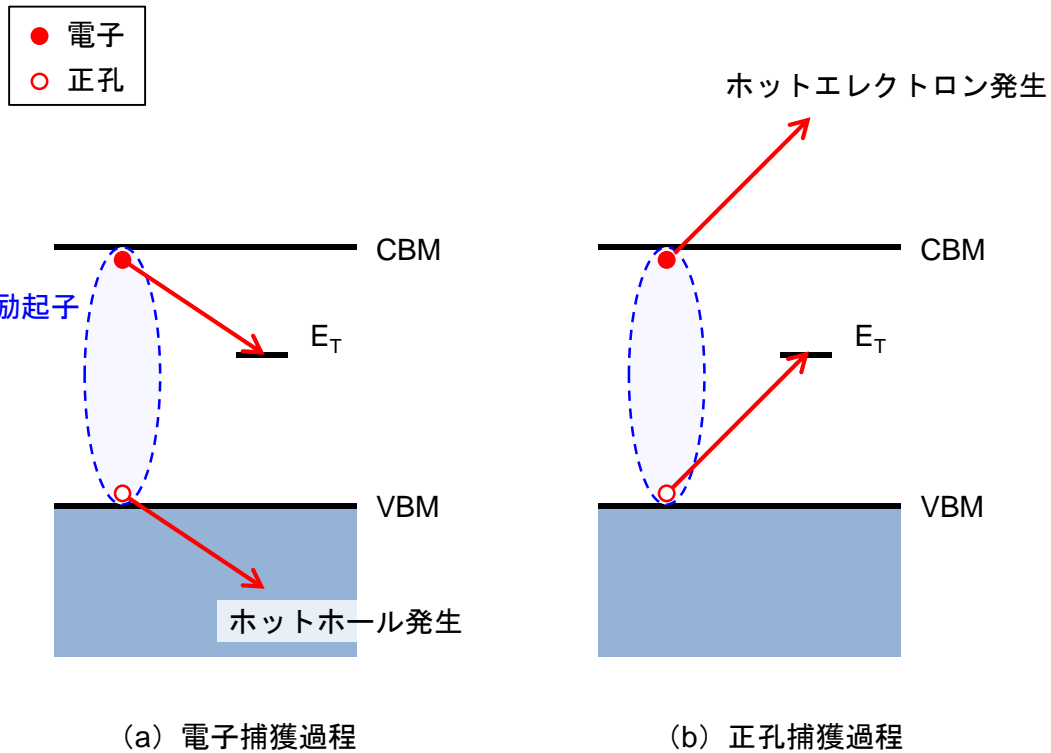


図1.5 励起子オージェ現象の模式図

現象は、主に低温冷却された際にのみ考慮される。これに対し、ダイヤモンド中の励起子の結合エネルギーは室温の熱エネルギーと比べて大きく、室温環境下でも励起子が安定に存在できる。実際にダイヤモンドでは室温において、自由励起子を介した深紫外線発光が報告されている。ダイヤモンドは間接遷移型の半導体であり、通常ならば発光デバイスには不向きとされるが、励起子を介した高効率深紫外発光ダイオードの研究が進められている²⁶⁻²⁸⁾。

励起子が存在できるような系では、励起子状態を介した物理現象が起こる。その例として、励起子が安定に存在するような低温領域（液体窒素温度以下）のシリコンにおいて、励起子オージェ過程が報告されている²⁹⁻³¹⁾。励起子オージェ過程とは励起子を形成している電子・正孔の内、片方がディープレベルなどにトラップされる際に、発生するエネルギーをもう一方が受け取ることでホットキャリアとなる現象である。図 1.5 に励起子オージェ過程について、(a) 電子捕獲 (b) 正孔捕獲の模式図を示す。通常の 3 キャリアによるオージェ過程には、電子と正孔ともに 10^{19} cm^{-3} 程度の高いキャリア濃度が必要である。しかしながら、励起子を構成している電子と正孔は近距離（ボア半径）に位置しており、励起子オージェ過程は濃度によらず起こると考えられる。

この様に、ダイヤモンドを半導体として扱う際には、励起子の存在を念頭に置いておく必

要がある。

1.6 電子放出源

電子を真空中に取り出すデバイスを電子放出源と呼ぶ。真空中の電子を扱う真空ナノエレクトロニクスにおいて、電子放出源は欠かすことが出来ない重要な位置を占める。現代ではあまり使われていないが、古くは真空管がエレクトロニクスのメインストリームを担っていた。真空管は物質から真空中に取り出した電子を用いるデバイスであるが、加熱により電子を取り出す熱陰極を用いていることから、消費電力が大きく集積性も低い。そのため現在では、省電力かつ集積が容易である半導体固体デバイスが広く使われているが、今でも真空管は限られた用途において利用されている。真空にはいくつかの優れた電気的特性が存在するが、中でも高い絶縁性や高い電子移動度などは現在の固体デバイスが苦手とするところでもある。それらが求められる分野では、真空を利用することによるメリットは十分に期待出来る。例として、真空の持つ高い絶縁性は高耐圧スイッチなどへの応用が考えられ、実際に研究がすすめられている。また、加速電子を用いるような電子顕微鏡やX線源には、緩和過程が存在しない、電子移動度の高い真空が必要である。その他にも真空を用いた撮像管、照明器具等、様々な用途が存在する。そのような中で、真空デバイスのボトルネックとなっているのは消費電力と集積性であり、省電力でしかも容易に集積が可能である電子源の開発は、社会に与えるインパクトが極めて大きいと考えられる。

真空中に電子を取り出す際に、加熱を用いない電子源を冷陰極と呼ぶ。代表的な冷陰極として、物質表面－真空界面に高電界を印加し、トンネル電子を真空へ引き出す電界電子放出源が挙げられる。電界電子放出には 10 MV/cm 程度の強電界が必要であるが、印加する電圧は低い方が望ましい。そこで、低印加電圧で強電界を得るため、通常は陰極表面を尖らすことで起きる、構造的な電界集中を利用する。しかし電界集中を利用すると、電子放出点の電流密度が非常に高くなり、ジュール熱が局所的に発生することで先端が融けてしまう。そのため、冷陰極には融点の高いタングステンやモリブデンなどを用いることが多いが、それでも放出電流量を増やすことが難しい。また高融点金属は仕事関数が高いのも欠点の一つである。高融点金属を用いた冷陰極は既に電子顕微鏡の電子源等に利用されているものの、その他の用途への応用はあまり広まっていない。

他にも、特に高集積冷陰極の作製を目的として、シリコン冷陰極の研究も行われている。代表的な半導体であるシリコンを用いることで、既存のシリコン用のプロセスを転用することが出来る上に、シリコンを用いた他の半導体デバイスと冷陰極を、同一チップ上に形成できるという利点も考えられるものの、高融点金属と同様に電界集中を利用するため、放出電流量に難点が残る。

冷陰極の電子放出特性は表面状態に強く影響されるため、真空中に残留した気体が付着す

ると電子放出特性が変化する。また、残留気体が放出電子によりイオン化され、真空中の高電界によって加速されて陰極表面に衝突することで、電子放出特性劣化の原因となる。そのため、電界電子放出冷陰極の動作には超高真空が求められ、同時に長時間動作も課題となる。

これらの課題を解決できる電子放出源材料として、ダイヤモンドが候補に挙げられる。ダイヤモンドの物性を利用することで、低電圧大電流・長動作時間・高集積性を同時に満たすような次世代の電子放出源の開発が期待されており、ダイヤモンドを用いた冷陰極の研究が世界中で進められている。

1.6.1 ダイヤモンドを用いた冷陰極

ダイヤモンドを冷陰極に用いることで期待されるメリットは多数存在する。高い物理的・化学的安定性は低真空度でのデバイス動作を可能とする。高い熱伝導度により、発生したジュール熱を局所に溜め込まず、素早く拡散させることで、安定した長時間のデバイス動作が可能となる。また、NEA 表面を有効に活用することで、低印加電圧で動作可能な冷陰極が期待でき、デバイスの小型化及び低消費電力に資すると考えられる。

ダイヤモンドの NEA を用いた最初の冷陰極は、1991 年に Geis らにより報告された³²⁾。この時は、まだリン添加 n 型ダイヤモンドが開発される以前であり、p-n 接合ダイオードを作製するために、炭素イオン注入を用いて、p 型 IIb ダイヤモンドの表面に n 型層を形成した。この接合に順方向電流を流すことで、その一部 (10^{-4} 程度) が真空へ放出されたと報告している。1995 年には Brandes らにより、CVD 法で作成されたダイヤモンド p-n 接合を用いた冷陰極が報告されている³³⁾。また 1998 年には、イオン打ち込みを用いてグラファイト埋め込み電極を形成した、アンドープダイヤモンドとその表面伝導層による MIS 構造の、高放出効率冷陰極が報告されている³⁴⁾。

その後 CVD 法によるダイヤモンド作製技術が進展し、高品質なリン添加 n 型ダイヤモンドが得られるようになり、積層構造のダイヤモンド p-n ダイオードからの電子放出を小泉らが、p-i-n ダイオードからの電子放出を竹内らが報告している^{35,36)}。これらの冷陰極は水素終端 NEA 表面を利用し、低印加電圧で大きな放出電流を達成している。特に竹内らは p-i-n ダイオードを用いて、1 mA 以上の放出電流を得ており、新規の高耐圧スイッチング素子として期待されている。

一方、積層構造を用いていない、ダイヤモンドの単膜からの電子放出現象の研究も続けられている。ダイヤモンドはその高い安定性から加工性が低く、デバイス作製に用いることが出来るプロセスが限られている。例えばデバイス形状を作り込む際に、ダイヤモンドを溶かすことのできる薬品が存在しないため、ウェットエッチングが不可能であり、現状ではドライエッチングを用いている。また、ダイヤモンドは熱拡散プロセスを用いることが出来ず、不純物を添加するにはダイヤモンド成長時に不純物を混ぜるか、イオン注入技術を用いる必

要がある。ただし、高速なイオンの打ち込みによるダメージでダイヤモンド中に欠陥が形成されると、それを除去する方法は存在しない。そのためダイヤモンドの単膜から、低印加電圧で大放出電流を得ることが出来れば、接合を用いるよりも低コストでのデバイス作製が期待できる。

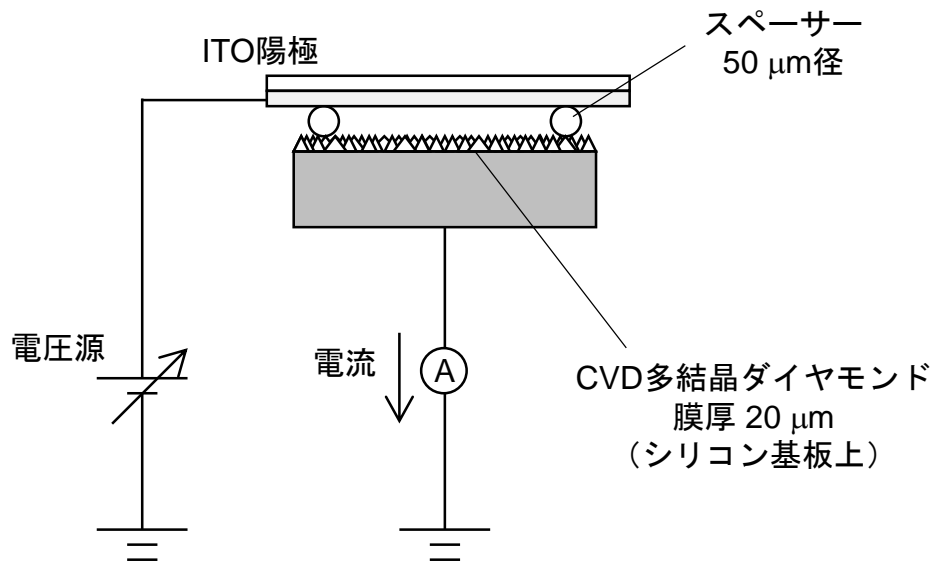
今までに様々なダイヤモンド単膜からの電子放出が報告されている。例として、ホウ素を含み p 型伝導を示すダイヤモンドからの電界電子放出は、PEA 表面と比べて NEA 表面からの方が、引き出し電圧が低いと報告されている。しかしながら、p 型ダイヤモンドの伝導帯には電子が存在せず、真空への電子放出は価電子帯から起こるため、NEA 表面であっても 4 eV 以上のエネルギー障壁が存在する。トンネル効果によってこの障壁を透過するためには、ダイヤモンド表面に高電界を印加する必要がある³⁷⁾。またリン添加 n 型ダイヤモンドからの電界電子放出は、PEA 表面よりも NEA 表面において高い印加電圧が必要となる^{38,39)}。これは、ダイヤモンド表面付近の上向きバンドベンディングが、PEA 表面より NEA 表面において大きく、伝導帯電子の真空界面への接近が阻害されるためと考えられている。

1.6.2 窒素添加ダイヤモンドを用いた冷陰極

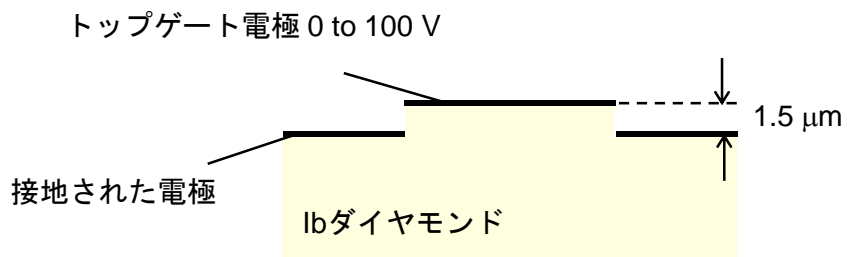
これらに対して、窒素を不純物として含んだダイヤモンドは、非常に高抵抗であるにもかかわらず、低印加電圧での電子放出が幾つか報告されている。窒素を添加したダイヤモンドからの、低い印加電圧での電子放出源の報告として、日本の岡野らによるものと、アメリカの Geis らによるものを紹介する。

岡野らは 1996 年に、熱フィラメント CVD 法により作製した高濃度窒素添加ダイヤモンドの多結晶膜を用いて、著しく低い印加電圧での電界電子放出を報告した⁴⁰⁾。彼らが用いた測定セットアップの概略を図 1.6 (a) に示す。またその後の報告において、電子放出の際の真空中の電圧降下を評価したところ、陽極に印加した電圧の大部分が、非常に高抵抗であるダイヤモンド膜中で降下しており、真空中の電界は非常に弱い ($0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 程度) こと⁴¹⁾、また窒素添加ダイヤモンドからの、電界放出電子のエネルギーを直接分析することで、真空中へ放出された電子が、ダイヤモンド NEA 表面の伝導帯に起因することを報告している⁴²⁾。

Geis らは 1995 年に、HPHT 法で作成された Ib ダイヤモンドのセシウム処理表面からの電子放出を²³⁾、Ib ダイヤモンドの粉末を用いた冷陰極を 1996 年に報告しており⁴³⁾、高濃度の窒素添加の重要性について言及し、Ib ダイヤモンドへの電流注入について議論している。また、Ib ダイヤモンドとホウ素添加ダイヤモンドからの電子放出を比較し、Ib ダイヤモンドからの電子放出において真空中の電界が $1 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以下であったと報告している⁴⁴⁾。1997 年には、Ib ダイヤモンドに段差電極を形成することで、5 V 程度と非常に低い「ゲート電圧」での電子放出を報告している⁴⁵⁾。彼らがその実験に用いた測定試料の概略を図 1.6 (b) に示す。Ib



(a) 岡野らにより発表された、高濃度窒素添加ダイヤモンドからの電子放出における測定セットアップ



(b) Geisらにより発表された、段差電極を形成したIbダイヤモンド冷陰極の構造

図1.6 窒素を含んだダイヤモンドからの電子放出についての先行研究

ダイヤモンド表面にドライエッチングによって、数 μm の段差をもった電極構造を作製し、段差電極間へ電圧を印加し電流を流すことで、同時に真空中の第三電極でも電流が観測された。この実験において彼らは、セシウム処理をすることで NEA 表面を形成しており、電子放出にはダイヤモンドの NEA 表面と金属、真空のトリプルジャンクション（三重接合）が大きな役割を果たしているとして述べている。電極金属中の電子は、トリプルジャンクションを介してダイヤモンドの NEA 表面準位に一旦入り、表面に存在する強電界によって加速されることで、真空中に放出されると彼らは述べている。

このように、抵抗が高く電子デバイスに不向きと思われる窒素添加ダイヤモンドからの、低印加電圧での電子放出が報告されている。窒素が形成するドナー準位は非常に深く、特に室温において存在する伝導電子がゼロに近いと思われることから、電子放出にはバックコンタクトからの電子注入が必要だと考えられる。理論計算からも、バックコンタクトから伝導帯に注入された電子が、NEA 表面から真空へ放出されているというモデルが示されている^{46,47)}。

1.7 本研究の目的

これら接合特性を用いない電子放出現象を利用することが出来れば、実際にデバイスを生産する際にコスト面で有利であるが、その電子放出メカニズムの理解はあまり深まっていないと考えている。そもそも窒素添加ダイヤモンドは、室温では絶縁体として扱われる程非常に抵抗が高い。しかし、電子放出が起こるためには、その窒素添加ダイヤモンドの内部を、電流が流れる必要があると考えられる。そこで、まずは窒素添加ダイヤモンドに電流が流れるのか、という基本に立ち返って検証する必要がある。本研究では、窒素添加ダイヤモンドの単膜を用いて、簡易なプロセスで電子放出源を作製することを最終的な目標とし、高抵抗な窒素添加ダイヤモンドからの電子放出メカニズムを調べるために、ダイヤモンド内部の電流メカニズムから詳しく検証することにした。

ダイヤモンド内の伝導と電子放出メカニズムを解析する上で、多結晶膜に多く存在する粒界の影響を避けるため、本研究では単結晶 Ib ダイヤモンドを使用した。また、比較的単純な構造である、共平面（コプラナー）電極をダイヤモンド表面上に形成し、キャリア輸送及び電子放出機構について調べた。共平面電極を用いた電子放出については、竹内らによる報告がある。竹内らは、リンを不純物として添加した、n 型伝導を示すダイヤモンドの NEA 表面を用いて、共平面電極間に電流を流すことにより、同時に真空へも電子放出が起こったと報告している⁴⁸⁾。共平面電極構造は試料作製が容易であり、また電極間隔をある程度自由に変えることが出来るというメリットがある。それとともに、他種の不純物を含んだ、リン添加 n 型ダイヤモンド、ホウ素添加 Ib ダイヤモンド、不純物を含まない IIa ダイヤモンドを用いて測定を行った。

結果として、Ib ダイヤモンドは室温では非常に高抵抗であるが、その電極の間隔を狭める（1 μm 以下）ことにより、比較的低印加電圧（100 V 程度）で電流を流すことに成功した。さらに、その際に真空中に設置したコレクタ電極にも電流が観測された。興味深いことに Ib ダイヤモンドからの放出電流は、酸素処理 PEA 表面と水素処理 NEA 表面において同程度であった。これは電子放出が電子親和力の正負に大きく依存しないことを示しており、Geis らの報告した NEA 表面を用いた電子放出とは、異なるメカニズムの現象であることを示唆している。本実験の結果を説明するためには、電子親和力の正負に依存しない新しい電子放出メカニズムを構築が必要となる。本論文では、これらの実験結果を報告し、狭間隔共平面電極構造を用いた新しい電子放出機構について議論する。本論文は著者が筑波大学数理物質科学研究科博士後期課程で行った研究をまとめたものである。

1.8 本論文の構成

本論文は全 5 章から構成される。第 1 章は序論であり、本論文で扱うダイヤモンドについて、その特徴的な物性と期待される応用範囲、真空を用いたデバイスのメリットとデメリットについてまとめる。また、ダイヤモンドを用いた電子放出源の先行研究を概観し、今までの報告について整理する。その上で、本研究を行うに至ったきっかけ、及び本研究の目的について述べる。第 2 章と第 3 章では本研究で行った実験結果について述べる。第 2 章では窒素を含んだ Ib ダイヤモンドを、第 3 章ではリン添加 n 型ダイヤモンド、ホウ素添加 p 型 IIb ダイヤモンド、不純物を添加していない IIa ダイヤモンドを扱い、そのバルク内の電流特性と真空への電子放出電流特性について述べる。第 4 章では、これまでの章の内容を踏まえて、ダイヤモンドバルク内の伝導メカニズムと、真空への電子放出メカニズムについて、またそれらの関係性について総合的に考察する。最後に第 5 章で、本研究について総括する。

参考文献

- 1) 国立天文台 編「理科年表 平成 27 年」（丸善出版、2014 年）。
- 2) 藤森直治、鹿田真一 監修「ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線」（シーエムシー出版、2008 年）。
- 3) F. P. Bundy, H. T. Hall, H. M. Strong, and R. H. Wentorf, Jun, Nature 176, 51 (1955).
- 4) B. V. Spitsyn and B. V. Derjaguin: USSR Inv. Certif. No. 339134 (1956).
- 5) W. G. Eversole: U. S. Patent 3030187, 3030188 (1958).
- 6) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Kamo, and N. Setaka, Jpn. J. Appl. Phys. 21, L183 (1982).
- 7) S. Koizumi, M. Kamo, Y. Sato, H. Ozaki, and T. Inuzuka, Appl. Phys. Lett. 71, 8 1065 (1997).

- 8) 荒井和雄、吉田貞史 共著「SiC 素子の基礎と応用」(オーム社、2003 年)。
- 9) J. Isberg, J. Hammersberg, E. Johansson, T. Wikström, D. J. Twitchen, A. J. Whitehead, S. E. Coe, and G. A. Scarsbrook, *Science* 297, 1670 (2002).
- 10) M. I. Landstrass, M. A. Plano, M. A. Moreno, S. McWilliams, L. S. Pan, D. R. Kania, and S. Han, *Diamond Relat. Mater.* 2, 1033 (1993).
- 11) A. T. Collins and A. W. S. Williams, *J. Phys. C* 4, 1789 (1971).
- 12) S. Koizumi, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 956, 55 (2007).
- 13) Y. Takano, M. Nagao, T. Takenouchi, H. Umezawa, I. Sakaguchi, M. Tachiki, and H. Kwarada, *Diamond Relat. Mater.* 14, 1936 (2005).
- 14) A. Kawano, H. Ishiwata, S. Iriyama, R. Okada, T. Yamaguchi, Y. Takano, and H. Kwarada, *Phys. Rev. B* 82, 085318 (2010).
- 15) R. G. Farrer, *Solid State Commun.* 7, 685 (1969).
- 16) S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969).
- 17) F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. VanVechten, and D. E. Eastman, *Phys. Rev. B* 20, 624 (1979).
- 18) B. B. Pate, P. M. Stefan, C. Binns, P. J. Jupiter, M. L. Shek, I. Lindau, and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.* 19, 394 (1981).
- 19) B. B. Pate, *Surf. Sci.* 165, 83 (1986).
- 20) B. B. Pate and W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol.* 17, 1087 (1987).
- 21) D. Takeuchi, H. Kato, G. S. Ri, T. Yamada, P. R. Vinod, D. Hwang, C. E. Nebel, H. Okushi, and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* 86, 152103 (2005).
- 22) F. Maier, J. Ristein, and L. Ley, *Phys. Rev. B* 64, 165411 (2001).
- 23) J. J. Scheer and J. van Laar, *Solid State Commun.* 3, 189 (1965).
- 24) M. W. Geis, J. C. Twichell, J. Macaulay, and K. Okano, *Appl. Phys. Lett.* 67, 1328 (1995).
- 25) T. Makino, S. Kanno, S. Yamasaki, H. Kato, and H. Okushi, *Phys. Status Solidi A* 209, 1754 (2012).
- 26) S. Koizumi, K. Watanabe, M. Hasegawa, and H. Kanda, *Science* 8, 1899 (2001).
- 27) T. Makino, N. Tokuda, H. Kato, S. Kanno, S. Yamasaki, and H. Okushi, *Phys. Status Solidi A* 205, 2200 (2008).
- 28) T. Makino, K. Yoshino, N. Sakai, K. Uchida, S. Koizumi, H. Kato, D. Takeuchi, M. Ogura, K. Oyama, T. Matsumoto, H. Okushi, and S. Yamasaki, *Appl. Phys. Lett.* 99, 061110 (2011).
- 29) A. Hangleiter, *Phys. Rev. Lett.* 55, 27 2976 (1985).

- 30) A. Hangleiter, Phys. Rev. B 35, 17 9149 (1987).
- 31) A. Hangleiter, Phys. Rev. B 37, 5 2594 (1988).
- 32) M. W. Geis, N. N. Efremow, J. D. Woodhouse, M. D. McAleese, M. Marchywka, D. G. Socker, and J. F. Hochedez, IEEE Electron Device Lett. 12, 456 (1991).
- 33) G. R. Brandes, C. P. Beetz, C. A. Feger, and R. L. Wright, Diamond Relat. Mater. 4, 586 (1995).
- 34) M. Nishimura, A. Hatta, and T. Ito, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1011 (1998).
- 35) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A 208, 2073 (2011).
- 36) D. Takeuchi, S. Koizumi, T. Makino, H. Kato, M. Ogura, H. Ohashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A 210, 1961 (2013).
- 37) T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, and K. Okano, Appl. Phys. Lett. 76, 1297 (2000).
- 38) T. Yamada, C. E. Nebel, B. Rezek, D. Takeuchi, N. Fujimori, A. Namba, Y. Nishibayashi, H. Yamaguchi, I. Saito, and K. Okano, Appl. Phys. Lett. 87, 234107 (2005).
- 39) Y. Kudo, T. Yamada, H. Yamaguchi, T. Masuzawa, I. Saito, S. Shikata, C. E. Nebel, and K. Okano, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 8921 (2008).
- 40) K. Okano, S. Koizumi, S. R. P. Silva, and G. A. J. Amaratunga, Nature 381, 140 (1996).
- 41) K. Okano, T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, and G. A. J. Amaratunga, Appl. Phys. Lett. 79, 275 (2001).
- 42) H. Yamaguchi, T. Masuzawa, S. Nozue, Y. Kudo, I. Saito, J. Koe, M. Kudo, T. Yamada, Y. Takakuwa, and K. Okano, Phys. Rev. B 80, 165321 (2009).
- 43) M. W. Geis, J. C. Twichell, and T. M. Lyszczarz, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2060 (1996).
- 44) M. W. Geis, J. C. Twichell, N. N. Efremow, K. Krohn, and T. M. Lyszczarz, Appl. Phys. Lett. 68, 2294 (1996).
- 45) M. W. Geis, N. N. Efremow, K. E. Krohn, J. C. Twichell, T. M. Lyszczarz, R. Kalish, J. A. Greer, and M. D. Tabat, Nature 393, 431 (1998).
- 46) P. Lerner, P. H. Cutler, and N. M. Miskovsky, J. Vac. Sci. Technol. B 15, 337 (1997).
- 47) P. Lerner, N. M. Miskovsky and, P. H. Cutler, J. Vac. Sci. Technol. B 16, 900 (1998).
- 48) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, I. Hirabayashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A 207, 2093 (2010).

第2章 lb ダイヤモンド上狭間隔電極間電流と電子放出

2.1 はじめに

第1章において紹介した先行研究例から、本論文では窒素を不純物として含んだダイヤモンドに着目し、その中でも高温高圧（HPHT）法によって人工的に作製された lb ダイヤモンドを用いて、狭間隔共平面電極構造を形成し、真空中で電子放出測定を行った。lb ダイヤモンドは非常に高抵抗であり、特に室温環境下では、一般的に絶縁体として扱われている。lb ダイヤモンドからの電子放出には、まずはその内部に電流を流すために、高電圧を印加する必要があると考えられる。しかしながら、電子放出源として利用するためには、印加電圧を低く抑えることが望まれる。そこで、lb ダイヤモンド上に形成する電極の間隔を狭くすることで、高電界の発生に必要な印加電圧の低減を目指した。その結果、lb ダイヤモンド内に電流を流すことに成功し、それと同時に真空への電子放出も確認した。本章では、この lb ダイヤモンドを用いた、電子放出測定について説明する。

2.2 本研究に用いた lb ダイヤモンド試料の特性

第1章で示したように、lb ダイヤモンドとは窒素を不純物として、孤立置換位置に含んだものを指す。図2.1に lb ダイヤモンドの写真を示す。lb ダイヤモンドは、窒素不純物の影響で黄色を呈する。天然からの産出量は少ないが、HPHT 法によってダイヤモンドを作製する際、意図的に窒素を添加することで lb ダイヤモンドが得られるため、比較的安価に入手することが出来る。

典型的な窒素濃度は 10^{19} cm^{-3} 程度であり、試料によって若干のバラつきがみられる。人工的に得られた lb ダイヤモンドは、X 線ロッキングカーブ、ラマンスペクトルの半値幅ともに、天然に産出されるダイヤモンドよりも低く、不純物が添加されていない人工 IIa ダイヤモンドよりは劣るものの、結晶性は比較的良好である¹⁾。

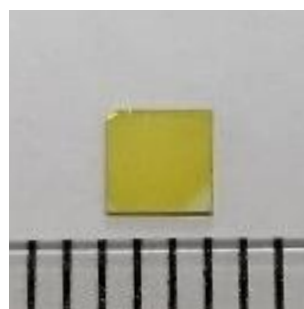


図2.1 lbダイヤモンドの写真

室温環境下において、通常は絶縁体として扱われる Ib ダイヤモンドであるが、高温領域下では n 型伝導を示すことが知られている。これは、Ib ダイヤモンド中に含まれる窒素原子が、伝導帯下端から 1.7 eV と非常に深いドナー準位を形成するため、室温環境下では伝導電子が著しく少ないからだと考えられる²⁾。

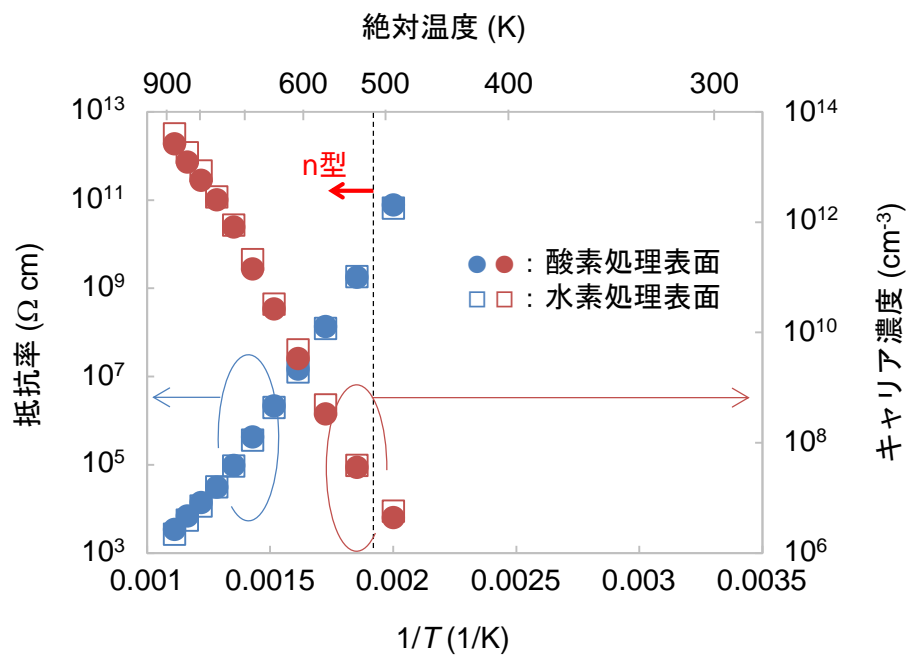
2.2.1 抵抗率及びホール効果測定による Ib ダイヤモンド試料の評価

電子放出測定に先立って、Ib ダイヤモンドの基礎的な伝導特性を評価するため、室温から 900 K までの高温領域においてホール効果測定を行った。

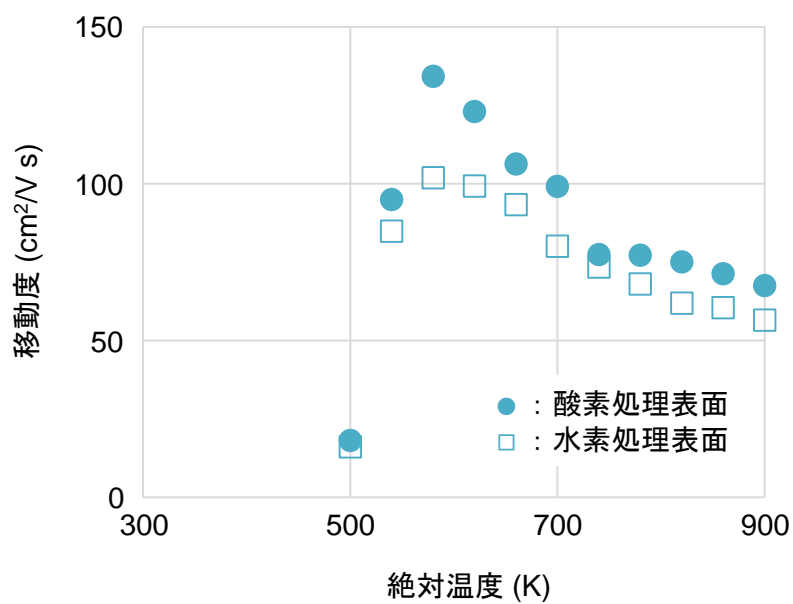
ホール効果測定には、HPHT 法で作製された Ib ダイヤモンド（サイズ $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 、(001) 面、住友電気社製）を使用した。Ib ダイヤモンド試料の表面を精密研磨した後、まず熱混酸（硝酸：硫酸＝1：3）処理により、表面を酸素終端化した。硫酸過水（過酸化水素水：超純水：硫酸＝1：1：3）で 10 分間煮沸、超純水で洗浄した後、チタン（30 nm）、白金（30 nm）、金（100 nm）の積層電極を、メタルスルーマスクを用いて試料の四隅に、電子線蒸着により形成した。形成した電極の直径は $400 \text{ }\mu\text{m}$ で、電極同士の間隔は、隣り合う電極とそれぞれ 1.6 mm、斜め向かいの電極と 2.4 mm 離れている。その後、急速熱処理（RTA）にて $420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ で 30 分間、電極のフォーミングを行った。電極形成直後の試料は、酸素終端処理表面である。これを用いて測定した後、超高真空チャンバーにおいて、通電加熱したタングステンワイヤーに水素を吹き付け、生成する水素ラジカルを照射することで、試料表面を全体的に水素化処理した後に、水素終端表面での測定を行った。

電極を形成した試料を用いて、ホール効果測定を行った。測定には東陽テクニカ社の Resitest 4300 を用いて、ヘリウム雰囲気中、交流磁場 0.45 T の条件で、van der Pauw 法を用いて行った³⁾。この van der Pauw 法は本来、薄い形状の試料を評価する為のものであり、各電極の間隔に比べて厚みが相対的に大きい場合では誤差が大きくなる。しかしながら、ダイヤモンドは非常に硬いため、切削などにより形状を制御するのも難しく、薄片を得ることが困難であり、また現状で得られる結晶の大きさが限られている。その上で、ホール効果測定は本来、電極と被測定物質とがオーミック接触であることを前提としている。Ib ダイヤモンドは抵抗が高く、電極界面の電気的特性を評価するのが難しいが、Ib よりも低抵抗であるリン添加 n 型ダイヤモンドにおいても 4.3 eV のショットキー障壁が存在し⁴⁾、完全なオーミック接触は得られていない。Ib ダイヤモンドにおいても、電子に対して同程度の障壁が存在すると予想される。以上の理由より、得られた測定結果は定量的な正確性は欠くかもしれないが、電気的特性の定性的な評価は可能と考えている。

図 2.2 (a) に、抵抗率とキャリア濃度の温度依存性を示す。測定で得られたシート抵抗、シートキャリア濃度から、抵抗率とキャリア濃度を算出するために、Ib ダイヤモンド基板の厚さ ($500 \text{ }\mu\text{m}$) を膜厚として用いた。460 K 以下の温度領域では装置の測定限界以下であっ



(a) 抵抗率とキャリア濃度の温度依存性



(b) 移動度の温度依存性

図2.2 Ibダイヤモンドのホール効果測定結果

たが、500 K 以上の領域で一般的な熱活性型の伝導特性が得られ、540 K 以上の領域で n 型伝導が確認された。

通常、補償型 n 型半導体のキャリア濃度 n は温度 T に依存し、次式のように示される⁵⁻⁷⁾。

$$\frac{n(n + N_A)}{N_D - N_A - n} = \frac{N_C}{2} \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right) \quad (2.1)$$

上式で、 N_D はドナー濃度、 N_A はアクセプター濃度、 E_D はドナー準位と伝導帯下端とのエネルギー差、 k はボルツマン定数である。また、 N_C は伝導帯の有効状態密度である。

$$N_C = 2M_C \left(\frac{2\pi m_{dos}^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.2)$$

π は円周率、 h はプランク定数、 m_{dos}^* は状態密度有効質量、 M_C は伝導帯の谷の数で、ダイヤモンドでは 6 を用いる。 m_{dos}^* は、次式で表される。

$$m_{dos}^* = (m_l^* m_t^* m_t^*)^{1/3} \quad (2.3)$$

m_l^* は縦有効質量、 m_t^* は横有効質量であり、 $m_l^* = 1.81 m_0$ 、 $m_t^* = 0.306 m_0$ (m_0 は自由電子の質量) と報告されている⁸⁾。測定に用いた試料が厚く、キャリア濃度に不正確さが懸念されるが、上式を用いたフィッティングによって、 $E_D = 1.7$ eV が得られた。この値は、Ib ダイヤモンドの窒素ドナー準位の報告と一致する。これらの結果から、今回測定に使用した試料が、典型的な Ib ダイヤモンドであると判断できる。

また、得られたキャリア濃度 n と抵抗率 ρ からキャリア移動度 μ が得られる。

$$\mu = \frac{1}{qn\rho} \quad (2.4)$$

q は電気素量である。図 2.2 (b) に得られた、Ib ダイヤモンドのキャリア移動度を示す。500 K 以下の領域では測定結果に疑問が残るものの、680 K において最高値 $134 \text{ cm}^2/\text{V s}$ が得られた。

図 2.2 には、電極形成直後の酸素終端処理表面と、水素終端処理を表面に施した試料のホール効果測定結果をともに示しているが、抵抗率、キャリア濃度、移動度ともに、表面処理による違いは見られなかった。

以上の結果から、Ib ダイヤモンドの室温付近での電気伝導性について考察する。図 2.3 に

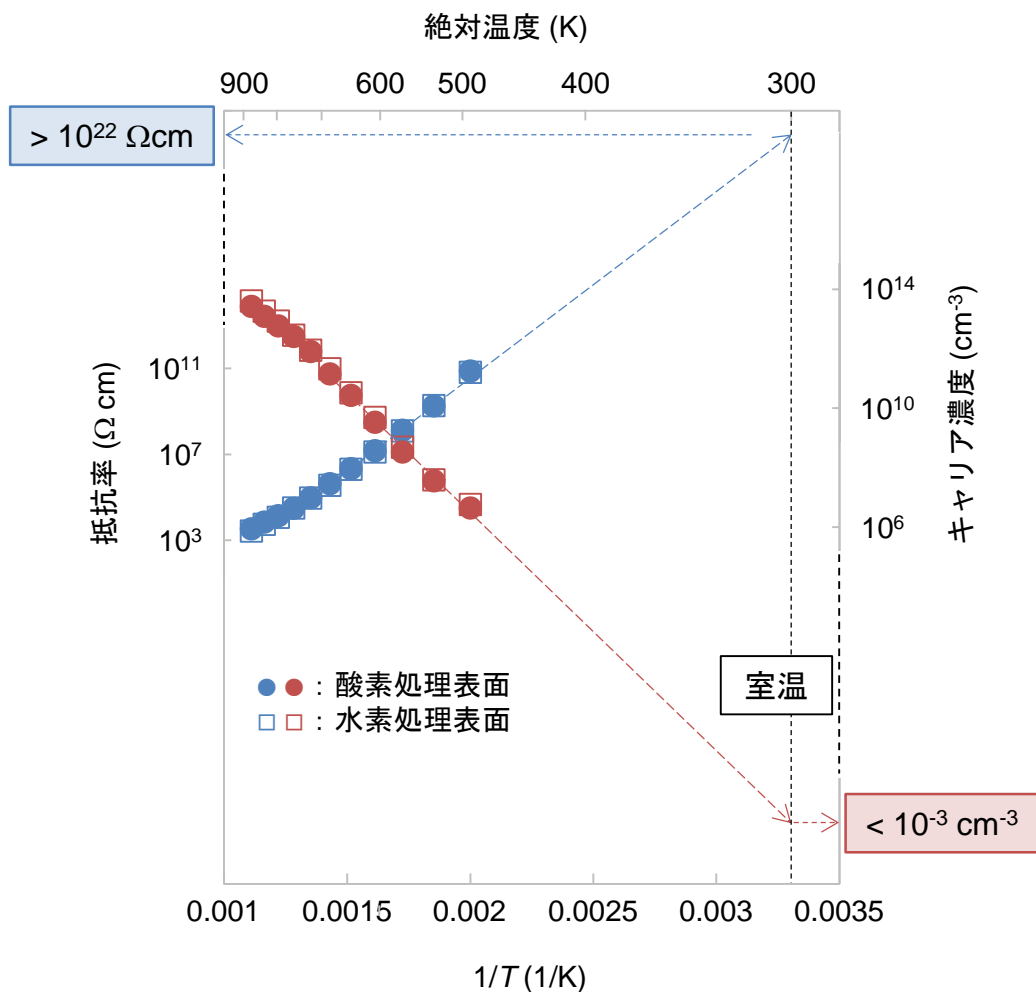


図2.3 ホール効果測で得られた高温領域の抵抗率から推定される、Ibダイヤモンドの室温での抵抗率

示すように、今回測定ができなかった 460 K 以下の低温領域でも、500 K 以上の高温領域で得られた熱活性型の n 型伝導特性が支配していると仮定して、高温領域で得られたデータからの外挿により、室温付近のキャリア濃度を概算すると、およそ 10^{-4} cm^{-3} という値が得られる。この値は、室温付近において、熱活性型キャリアが現実的に存在しないことを示している。また、抵抗率の外挿から室温付近での抵抗率を試算すると、 $10^{22} \Omega\text{cm}$ が得られた。このように、ドナー準位が深く熱平衡キャリアが存在しないことが、Ib ダイヤモンドが室温付近で高抵抗である一因と考えられる。

2.3 試料準備と測定セットアップ

電子放出測定に用いる Ib ダイヤモンド試料は、ホール効果測定の際と同様に、熱混酸、硫

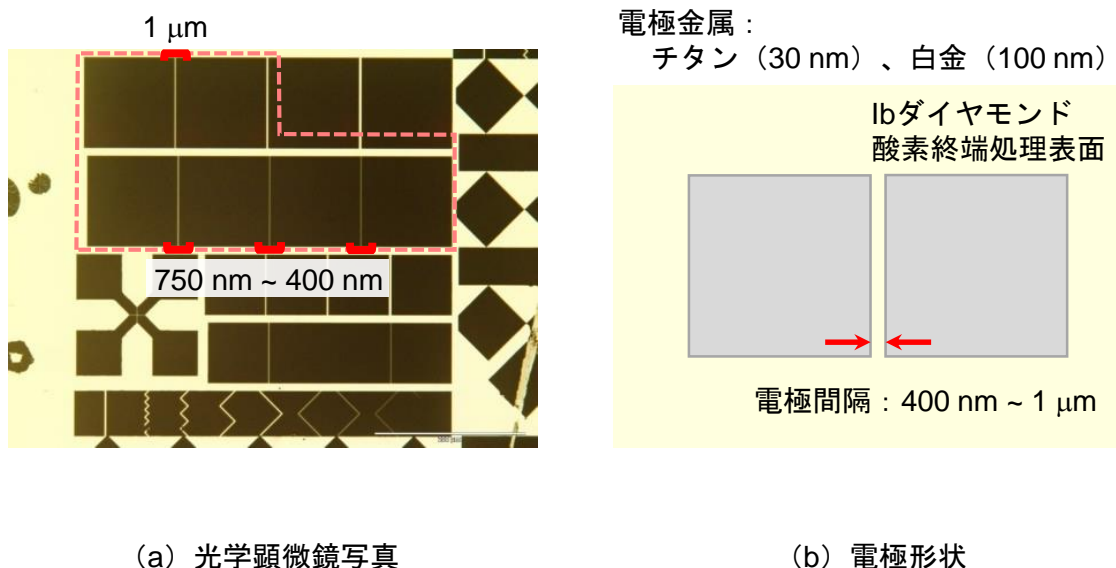
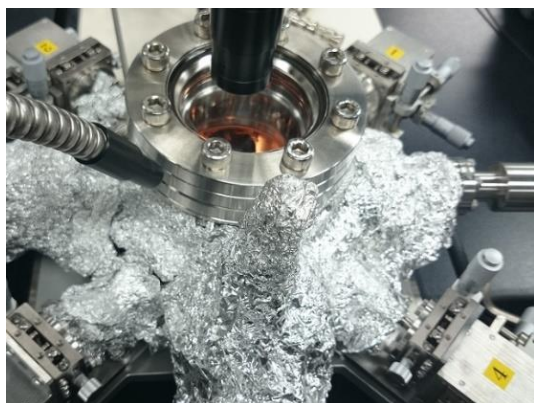


図2.4 実験に用いたIbダイヤモンド試料の光学顕微鏡像と電極形状

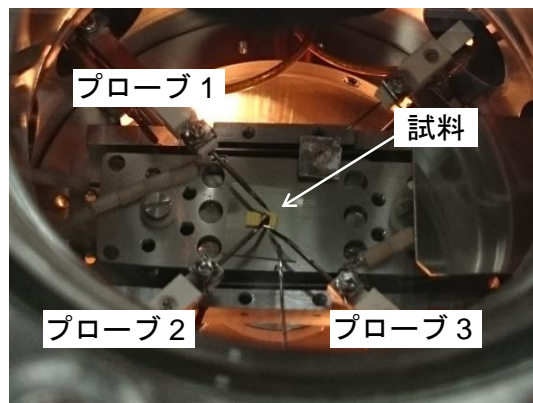
酸過水処理を行った後、電子線リソグラフィーにより電極パターンを描画した。レジストには ZEP520A を用い、スピンコーターにより試料表面に均一に塗布した後、クレステック社の CABL-9000 により電子線露光を行った。ZED-N50 を用いて現像し、電子線蒸着によりチタン (30 nm)、白金 (100 nm) を積層した後、アセトンを用いてリフトオフすることで電極を形成した。ダイヤモンドにはチタン電極が用いられることが多く、その電気的特性の報告も多数存在することから^{4,9)}、本研究においても電極の最下層にチタンを用いることとした。電極形成後、酸素プラズマに表面を 30 秒間曝すことで、リフトオフ時に除去しきれなかったレジスト残渣を取り除くとともに、露出しているダイヤモンド表面を再度酸素処理化し、RTA で 420 °C、30 分間処理し、電極のフォーミングを行った。

作製した試料の、光学顕微鏡像と電極の形状を図 2.4 に示す。一辺 120 μm の正方形の電極が平行になるように、間隔を置いて電極を並べた。半導体の接触抵抗測定に広く利用される、TLM (Transfer length method) 法に用いられるパターンと類似しているが、電極の間隔を 400 nm、500 nm、750 nm、1 μm と短くすることで、大きな電界の印加に必要な電圧の低減を目指した。

電極を形成した試料を、到達真空度 10^{-8} Pa の超高真空プローバー装置に導入した後、大気中で搬送した際に付着した表面吸着物を取り除くため、プローバー内の測定ステージにおいて 30 分間 300 °C のアニールを行った¹⁰⁾。図 2.5 に、今回測定に用いた超高真空プローバー装置の写真を示す。Ib ダイヤモンド上の隣り合った、2 つの電極をそれぞれグラウンド電極、コンタクト電極 (グラウンド電極とコンタクト電極は、コンタクト間隔 (S_{CON}) だけ離れて



(a) 装置外観



(b) 測定ステージ

図2.5 実験に用いた超高真空プローバ装置の写真

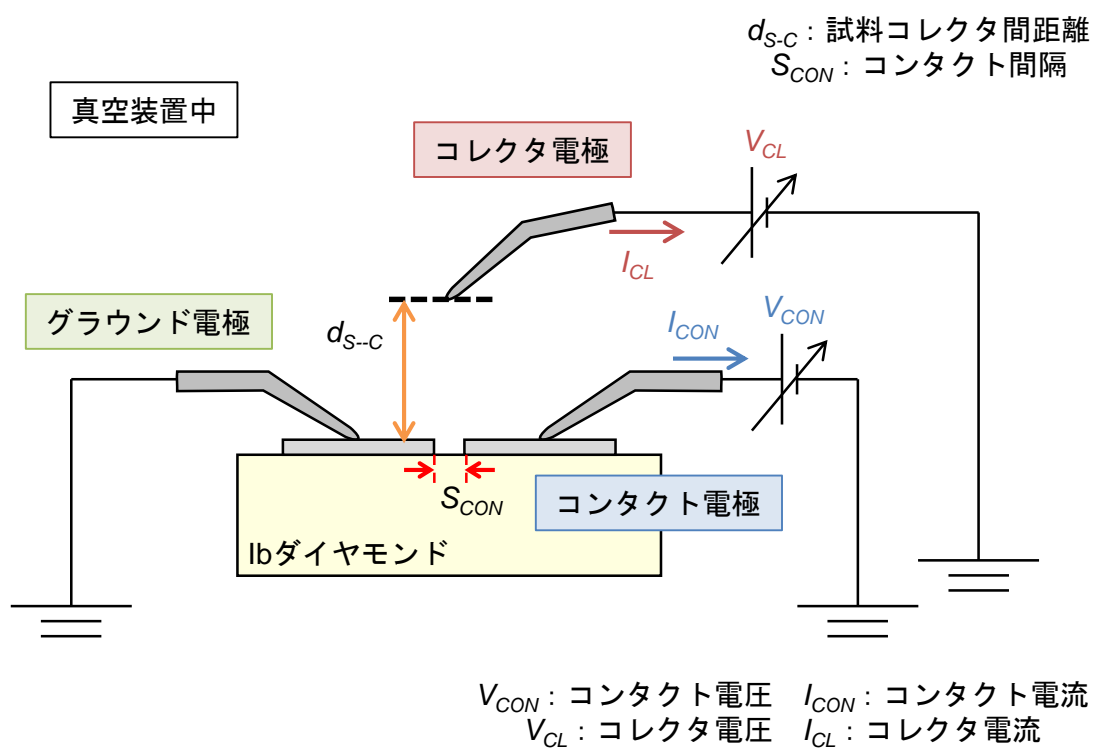


図2.6 測定セットアップの概略図

いる)とした。また、真空への放出電流を評価するため、ダイヤモンド試料表面直上の真空中に、第三のプローブを設置しコレクタ電極とした。コレクタ電極を試料表面に接触させ、微弱な電圧を印加しつつ徐々に遠ざけ、電流が流れなくなった地点を基準として、試料コレクタ間距離 (d_{s-c}) を 30 から 500 μm に設定した。図 2.6 に、測定セットアップの概略図を示す。コンタクト電極とコレクタ電極にそれぞれ電圧を印加し、グラウンド電極ーコンタクト電極間の電流と、真空中のコレクタ電極に流れる電流を測定した。

本論文を通して、コンタクト電極に印加した電圧をコンタクト電圧 (V_{CON})、観測された電流をコンタクト電流 (I_{CON}) と、コレクタ電極への印加電圧をコレクタ電圧 (V_{CL})、電流をコレクタ電流 (I_{CL}) と表すこととする。

一連の測定には、アジレント・テクノロジー社のソース／モニタ・ユニット E5273A を使用した。印加できる電圧は -200 V から +200 V までであり、また電流は最大で 1 mA に制限した。測定に際して、電圧印加を開始した当初は電流電圧特性が徐々に変化するため、あらかじめ電圧スイープを繰り返し、変化が見られなくなった後に測定データを取得した。

酸素処理表面での測定が終了した後、別の超高真空チャンバーにおいて、通電加熱したタングステンワイヤーに水素を吹き付け、生成する水素ラジカルを照射することで、試料表面を全体的に水素化処理した後に、水素処理表面での測定を行った。一連の測定は、全て室温で行った。

2.4 測定結果

図 2.7 に、ダイヤモンド表面が酸素処理表面、コンタクト間隔 (S_{CON}) が 500 nm の際に得られたコンタクト電流 (I_{CON}) のコンタクト電圧 (V_{CON}) 特性と、コレクタ電流 (I_{CL}) のコンタクト電圧特性を、片対数プロットで示す。試料コレクタ間距離 (d_{s-c}) は 30 μm に固定した。抵抗率測定の項で示した通り、lb ダイヤモンドは室温において非常に高抵抗であるが、コンタクト間隔を狭くすることで、200 V 以下の電圧印加において明らかな I_{CON} を観測することが出来た。 I_{CON} は $V_{CON} = 0$ V から流れ始め、 $V_{CON} \cong 130$ V で 1 mA に達した。

また、真空中のコレクタ電極にコレクタ電圧 (V_{CL}) を印加した時、 V_{CON} が増加して I_{CON} が流れるとともに、コレクタ電流 (I_{CL}) を観測した。 I_{CL} は真空中に設置したコレクタ電極で観測しており、これはグラウンドーコンタクト電極間に電流が流れる際に、真空への電子放出も同時に起こったことを示している。驚くべきことに、この時のダイヤモンド試料は酸素終端処理表面であった。ダイヤモンドの (001) 面は、酸素終端化の方法が溶液処理によるものでも、酸素プラズマ処理によるものでも、値は若干異なるが正の電子親和力 (PEA) を示すと報告されている^{11,12)}。しかしながら、PEA 表面であるにも関わらず真空への放出電流が確認された。lb ダイヤモンドの PEA 表面を用いた、電圧印加による電子放出は、本研究が初報告と思われる。 I_{CL} は、 V_{CON} を印加しない場合は観測されず、また印加する V_{CL} とともに増加

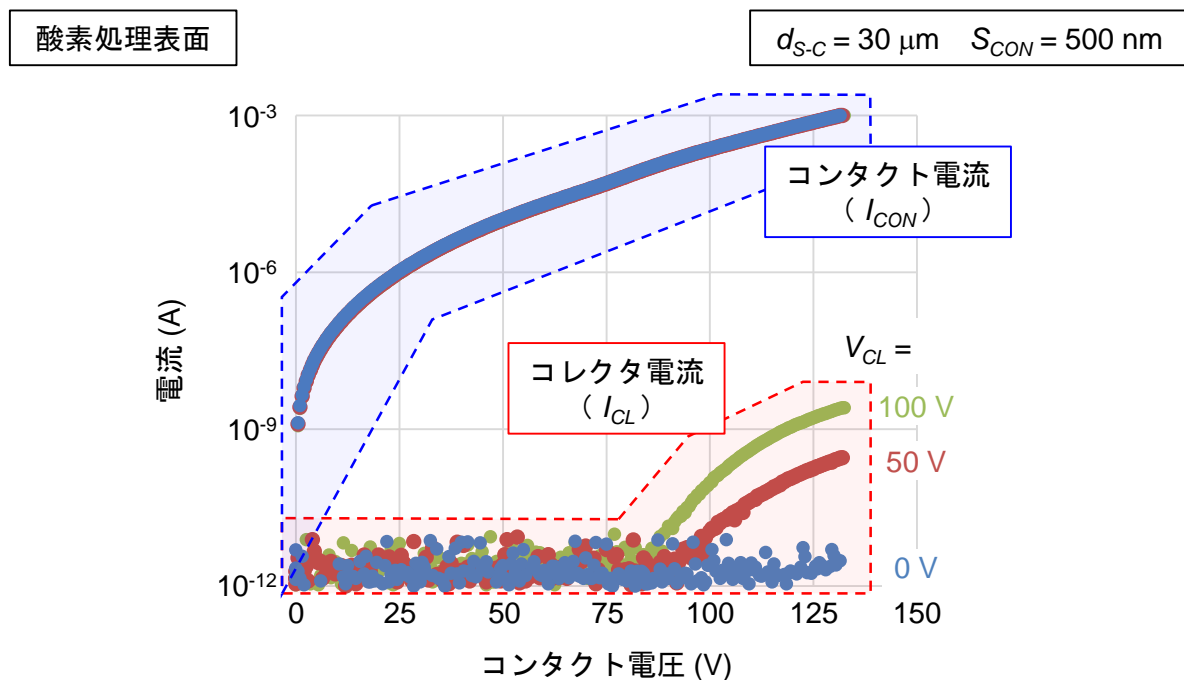


図2.7 Ibダイヤモンド試料の酸素処理表面を用いた時の、コンタクト電流のコンタクト電圧特性と、コレクタ電流のコンタクト電圧特性

した。得られた I_{CL} の値は、 $I_{CON} = 1 \text{ mA}$ の時 ($V_{CON} \cong 130\text{V}$) かつ $V_{CL} = 100 \text{ V}$ の時に 2.6 nA であった。 I_{CON} については、 V_{CL} の影響は観測されなかった。

2.4.1 酸素処理表面と水素処理表面の測定結果の比較

ダイヤモンドを冷陰極に用いる動機の一つが、負の電子親和力 (NEA) を利用することであった。NEA 表面を利用することで、印加電圧の低減が期待されている。第 1 章で紹介したとおり、これまでの窒素添加ダイヤモンドを用いた電子放出の報告は、その多くが NEA 表面を用いている^{13,14)}。そこで、Ib ダイヤモンドの表面処理による影響を調べるため、試料を水素終端化処理した後、同様の測定を行って結果を比較した。Ib ダイヤモンド、リン添加 n 型ダイヤモンド、ホウ素添加 p 型ダイヤモンドにおいて、水素終端化 (001) 表面は NEA を示すと報告されている^{12,15)}。本試料は電極が存在するため、水素処理表面の電子親和力を直接測定することが出来ないが、これらの報告から総合すると、NEA であると考えられる。

図 2.8 に、酸素処理表面と水素処理表面の $I_{CON}-V_{CON}$ 特性と $I_{CL}-V_{CON}$ 特性 ($S_{CON} = 500 \text{ nm}$ 、 $d_{S-C} = 30 \mu\text{m}$) を示す。どちらの表面においても、 I_{CON} と I_{CL} が観測され、 I_{CL} は V_{CON} とともに増加するという同様の特性を示した。表面処理による影響としては、 I_{CON} は酸素処理表面の時と比べて水素処理表面の方が流れにくくなっている。その一方で、 I_{CL} についてはそ

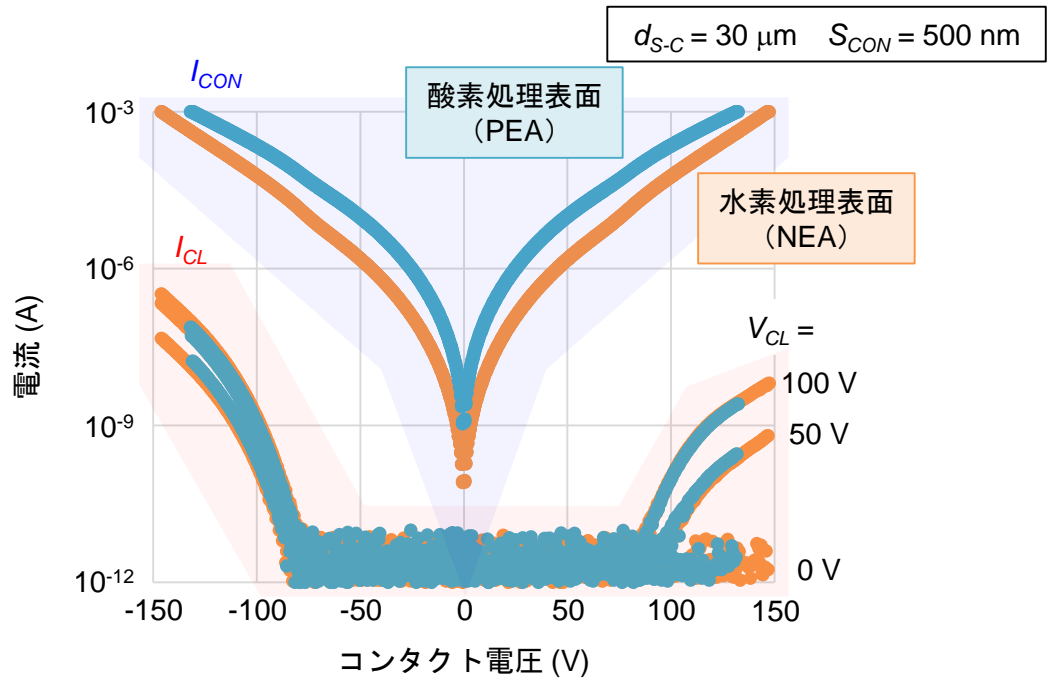


図2.8 Ibダイヤモンド試料を用いた時の、コンタクト電流のコンタクト電圧特性と、コレクタ電流のコンタクト電圧特性における表面処理依存性

れほどの違いが見られなかった。ここでコレクタ電流効率 η_{CL} を、

$$\eta_{CL} = \frac{I_{CL}}{I_{CON}} \quad (2.5)$$

と定義すると、酸素処理表面に比べて水素処理表面の I_{CON} の方が低く、そのため η_{CL} は水素処理表面の方が高い値となる。これは、PEA である酸素処理表面よりも、NEA である水素処理表面の方が、電子放出が起こりやすいことを示しているが、その差はあまり大きくない。

冷陰極の特性劣化の原因の一つとして、真空中の残留ガスによるものがある。残留ガスの中でも、特に酸素は反応性が高く、冷陰極表面が酸化されると電子放出特性が劣化の原因となる。その点、ダイヤモンドの酸素終端表面は安定性が高いため、酸化が起きにくいと考えられる。また、ダイヤモンドの水素終端表面には表面吸着が起こりやすい。例えば、p 型やアンドープダイヤモンドの水素終端表面に、水分子等の吸着が起こることで、表面伝導層が発生する。しかしながら酸素終端表面には、表面伝導層が発生しにくい。このように、ダイヤモンドの酸素処理表面は、水素処理表面と比べて安定性が高いと考えられる。第 1 章で示したように、冷陰極には低い印加電圧と、長時間動作が要求される。電子放出に必要な印加電圧が大差ないならば、積極的に酸素処理表面を用いることで、安定性が高く、長時間動作が

可能な冷陰極の開発が期待できる。そこでこれ以降は、特に酸素処理表面を用いた測定結果について、詳しく分析する。

2.5 酸素処理表面を用いた詳細な測定結果

通常ならば NEA 表面に比べ、PEA 表面からの電子放出は起こりにくいはずである。しかしながら酸素処理 PEA 表面であっても、真空放出であるコレクタ電流 (I_{CL}) が得られ、印加電圧や放出電流値も水素処理 NEA 表面と大差ないことが分かった。そこで、Ib ダイヤモンドの酸素処理表面から、どのようなメカニズムで真空への電子放出が起こっているのかについて考える。

まず、コンタクト間隔 (S_{CON}) による特性の変化を評価するため、 S_{CON} を 400 nm から 1 μm まで変化させた時の、コンタクト電流 (I_{CON}) のコンタクト電圧 (V_{CON}) 特性およびコレクタ電流 (I_{CL}) の V_{CON} 特性を図 2.9 に示す。試料コレクタ間距離 (d_{S-C}) を 30 μm 、コレクタ電圧 (V_{CL}) を 100 V に固定し、 V_{CON} を -200 V から +200 V まで変化させた。図 2.9 に、横軸に V_{CON} 、縦軸に得られた電流の絶対値について片対数プロットで示した。グラフの上方に示した、 I_{CON} の絶対値は V_{CON} の極性に依存せず、左右対称になっている。これは、コンタクト電極とグラウンド電極に同じ金属を使用しており、また形状も同一の対称的な構造であ

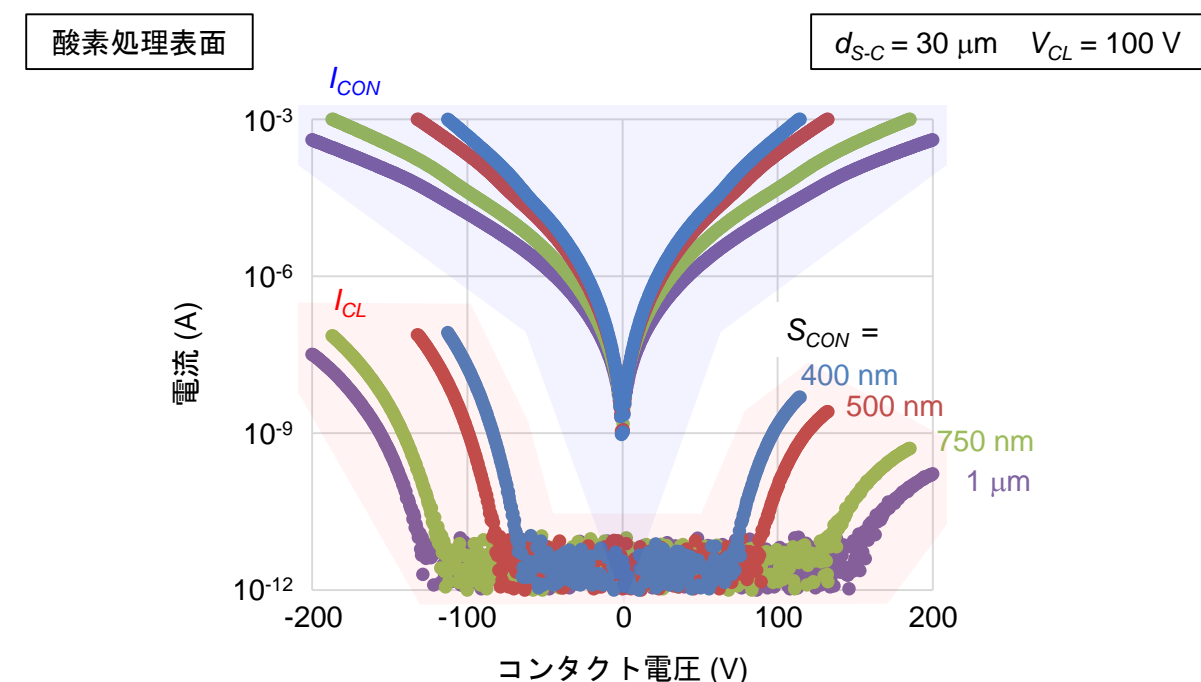


図2.9 Ibダイヤモンド試料の酸素処理表面を用いた時の、コンタクト電流のコンタクト電圧特性と、コレクタ電流のコンタクト電圧特性のコンタクト間隔依存性

ることによる。また S_{CON} が短いほど、低い印加電圧で I_{CON} と I_{CL} が観測された。それに加えて、 I_{CL} は V_{CON} の正負によって変化し、 V_{CON} が負である時の方が、正である時よりも I_{CL} が高かった。

S_{CON} を変化させても I_{CL} が得られること、また S_{CON} を狭めることで印加する V_{CON} を低減することが出来ることが分かった。この現象の更なる理解のためには、得られた I_{CON} と I_{CL} が、それぞれどのようなメカニズムに依るものなのか調べる必要がある。そこでコンタクト電流 (I_{CON})、コレクタ電流 (I_{CL}) に現象を分けて、それぞれのメカニズムについて順番に考察する。

2.5.1 コンタクト電流 (I_{CON}) 特性

コンタクト電流 (I_{CON}) の伝導メカニズムから考える。 I_{CON} の伝導メカニズムは図 2.10 に示すように、(1) ダイヤモンド内部を介して流れる、(2) ダイヤモンドの表面を伝って流れる(表面伝導層)、(3) 電極から直接真空へ放出された電流が対向電極へ真空を介して流れる、のどれかであると推測される。

ダイヤモンドの表面には、条件により表面伝導層が発生することが知られている^{16,17)}。ダイヤモンドの表面伝導層は p 型伝導を示し、主に不純物が添加されていない (i 型の) ダイヤモンドと、p 型伝導を示すダイヤモンドの水素終端表面に発生する。今回測定に用いた Ib ダイヤモンドは、非常に高抵抗ではあるが n 型であり、その上で酸素処理表面・水素処理表面ともに同程度の I_{CON} が観測されている。ホール効果測定においても、表面処理による影響は見られていない。表面伝導層には表面吸着物の関与が示唆されており、700 K 程度の真空中アニールを行うことで吸着物が取り除かれ、表面伝導層が消失することが知られているが、本実験においても測定前に真空プローバー内でのアニール処理を施している。以上の理由から、(2) に示されたような、 I_{CON} が表面伝導層によるものではないと考えられる。

次に、(3) のように電極から直接真空へ電子放出が起こり、そのまま対向電極へ流れると

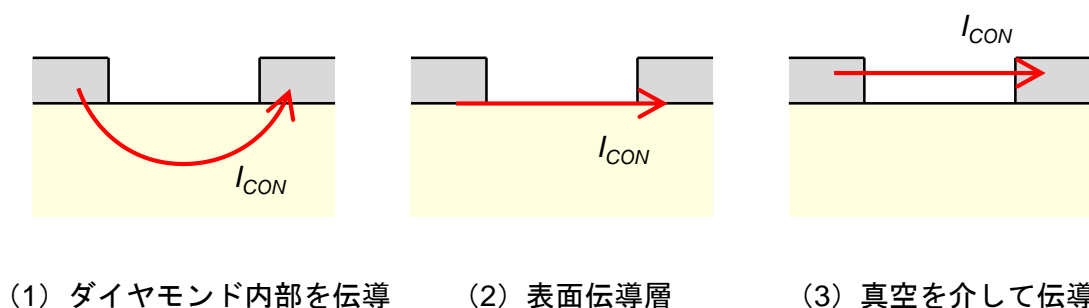


図2.10 Ibダイヤモンド試料のコンタクト電流について、考えられる伝導パス

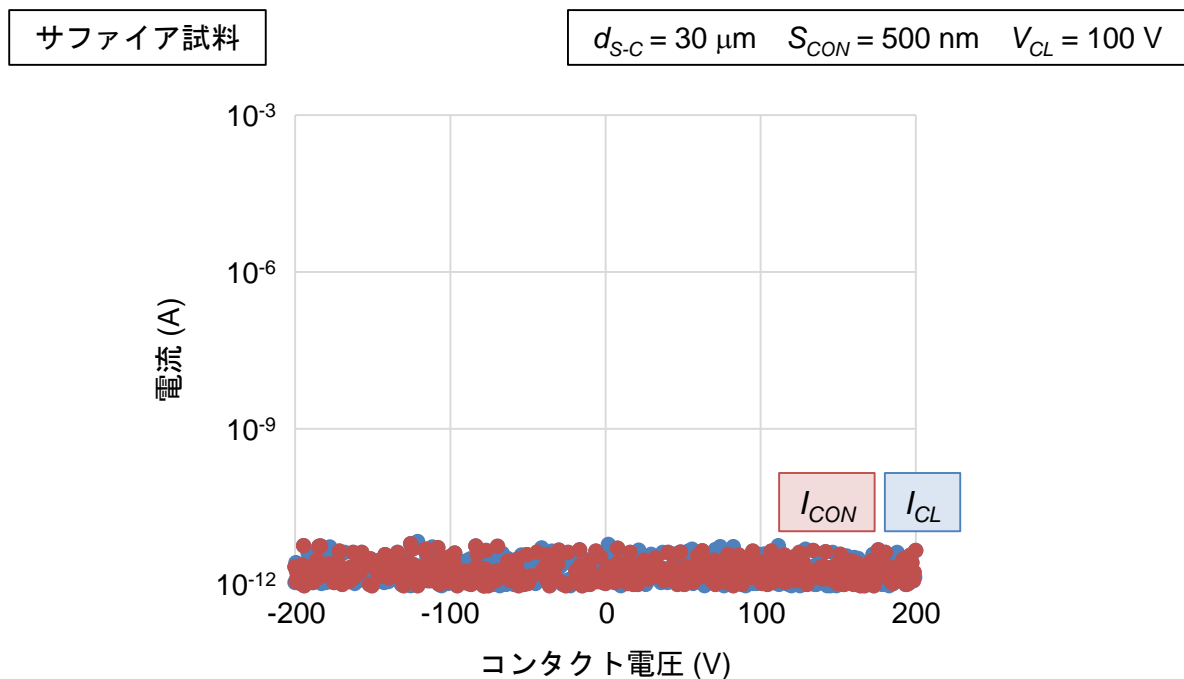


図2.11 サファイア試料を用いた時の、コンタクト電流のコンタクト電圧特性とコレクタ電流のコンタクト電圧特性

いうメカニズムの可能性について考察する。(3)であるならば、 I_{CON} には電極金属の特性のみが影響し、電極下の基板の種類による影響を受けないことが予想される。そこで、ダイヤモンドの代わりにサファイア基板（多結晶）を用いて、狭間隔共平面電極構造での電流電圧測定を行った。図 2.11 に、サファイア試料を用いた際の、 I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性について、 S_{CON} が500 nmの時の結果を示したが、 $V_{CON} = \pm 200 \text{ V}$ では I_{CON} と I_{CL} ともに観測されなかった。また、 S_{CON} が400 nmの場合は測定中に、瞬間的な発光と大きな I_{CON} が観測されるとともに、試料の破壊が起きた。この結果は、 I_{CON} の伝導メカニズムにダイヤモンドが強く影響していることを示唆しており、(3)のように電極から真空への直接放出が起きているとは考えにくい。

2.5.1.1 コンタクト間隔（ S_{CON} ）の影響

I_{CON} の伝導メカニズムについて、図 2.10 (2) のような表面伝導層や、(3) のような真空を介した電流ではないことが示唆された。よって、 I_{CON} は(1)に示した、ダイヤモンド内部を介して流れていると考えられる。そこで、ダイヤモンド内部のより詳しい伝導メカニズムについて評価するために、ダイヤモンド内部の電圧分布について考える。

lb ダイヤモンド内の伝導メカニズムを考えるうえで、ダイヤモンド内部での電圧降下の様

酸素処理表面

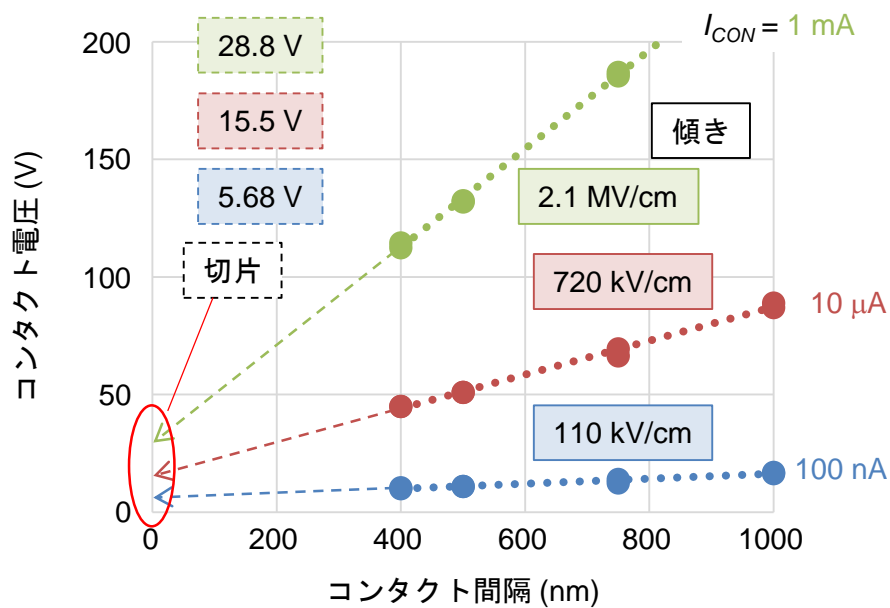


図2.12 Ibダイヤモンド試料、酸素処理表面において同一なコンタクト電流を観測するのに必要な、コンタクト電圧のコンタクト電極間隔依存性

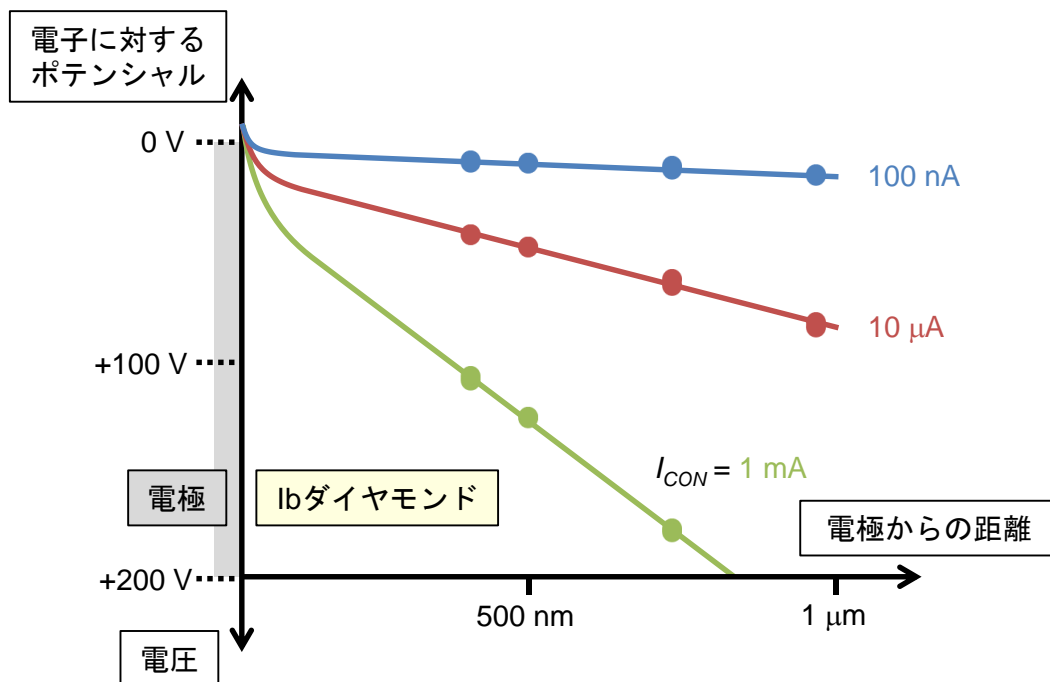


図2.13 コンタクト電流が一定の時の、Ibダイヤモンド内部の電圧降下の様子

子は重要な手掛かりとなる。そこで、図 2.9 に先ほど示した、 S_{CON} による特性の変化における、 I_{CON} と V_{CON} の関係性に注目する。 I_{CON} の S_{CON} 依存性を評価する方法として、 I_{CON} を定数とし、同一な I_{CON} を観測するのに必要な V_{CON} を、それぞれの S_{CON} に対してプロットする。先ほどの図 2.9 から、 I_{CON} が 1 mA、10 μ A、100 pA の場合について、 V_{CON} の S_{CON} 依存性にプロットしなおしたものを図 2.12 に示す。得られたプロットは、それぞれの I_{CON} に対して直線性を示しており、その傾きは、 I_{CON} が 1 mA、10 μ A、100 pA に対してそれぞれ 2.1 MV/cm、720 kV/cm、110 kV/cm、であった。また得られた直線をそれぞれ $S_{CON} = 0$ まで外挿すると、 V_{CON} が正の領域に切片を持ち、その値はそれぞれ 28.9 V、15.5 V、5.7 V であった。

ダイヤモンド中の電圧降下を評価するために、膜厚を変化させる方法がある。山田らによってホウ素添加多結晶ダイヤモンドの¹⁸⁾、岡野らによって窒素添加多結晶ダイヤモンドの¹⁹⁾膜厚を変化させることで、電子放出の際のダイヤモンド内の電圧降下について見積もられている。本測定に用いた試料の構造において、変化させたのは S_{CON} のみであり、特性の変化も S_{CON} の変化を反映していると考えられる。そこで膜厚の代わりに S_{CON} を変数とし、 V_{CON} の S_{CON} 依存性について 1 次元モデルを用いて単純化し、lb ダイヤモンド内部の電圧降下を評価する。図 2.13 に示すように、電子は負の電荷を持つため、得られたプロットを上下反転させることで、lb ダイヤモンド内に電流が流れている時の、電子に対するポテンシャル分布が得られる。この時、先ほど得られた直線の傾きは lb ダイヤモンド内の電界を、切片は「電極と lb ダイヤモンド間の界面にかかった電圧」を表している。

lb ダイヤモンド内の電流について、空間電荷層による電界集中が起こることで、電子の注入が促進されるというモデルが、Geis らにより提案されている²⁰⁾。lb ダイヤモンドに含まれる窒素原子は深いドナー（伝導帯より下 1.7 eV）であり、準位は非常に深いものの、ダイヤモンドに高電界が印加された際には、電子を放出してプラスイオン化し、空間電荷領域が形成されると考えられる。プラスに帯電した空間電荷領域は、電子を電極から取り込む方向に電界集中を起こす。

lb ダイヤモンドは非常に高抵抗であるため、lb ダイヤモンドと電極間界面の電気的特性を実験的に評価することは難しい。しかしながら、リンを不純物とした n 型ダイヤモンドとチタンの界面には強いピニングが存在し、電子に対して高いショットキー障壁 (4.3 eV)⁴⁾があることが知られている。このように高い障壁を電流が流れる場合、トンネル効果による障壁の透過が支配的になる。図 2.11 では正の切片電圧が得られたが、これは電極との極近傍のダイヤモンド中に起こった、空間電荷による電界集中を反映していると考えられる。

2.5.1.2 コンタクト電流による可視発光現象

もう一つの実験結果として、本測定中に電極の狭い間隔領域からの発光を観測した。図 2.14 に、 I_{CON} を流したことによる発光の様子を、超高真空プローバーに付属した CCD カメラ（可

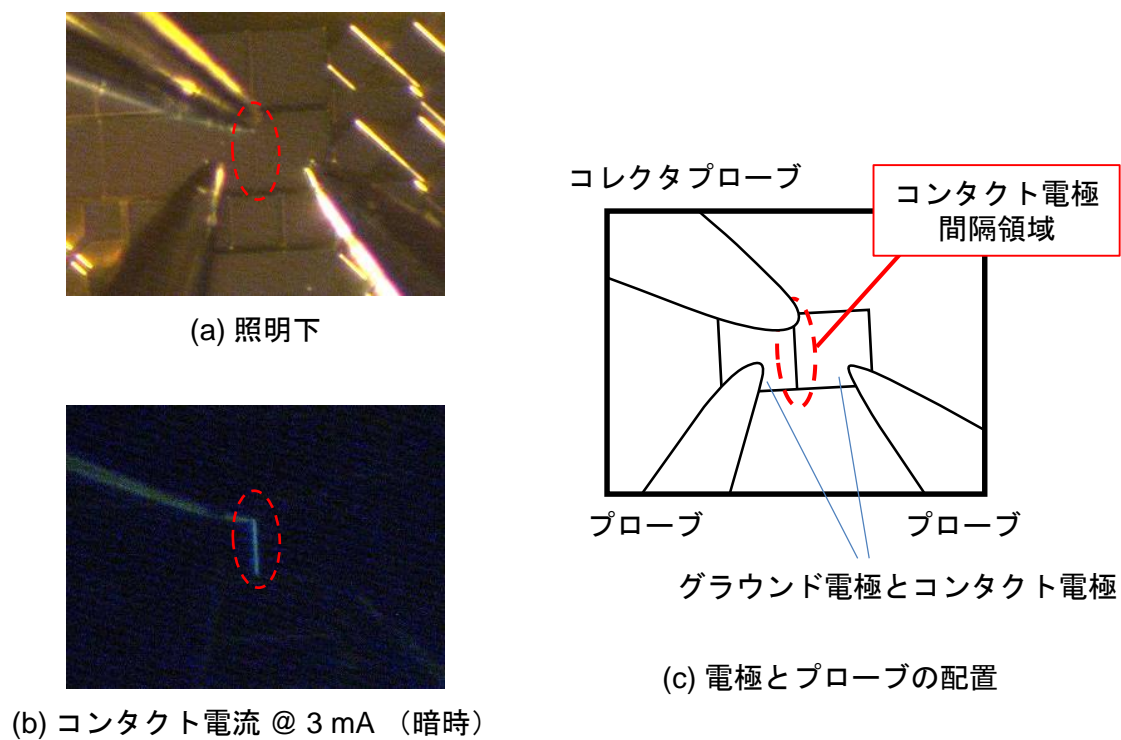


図2.14 コンタクト電流による、Ibダイヤモンド試料の可視発光の様子

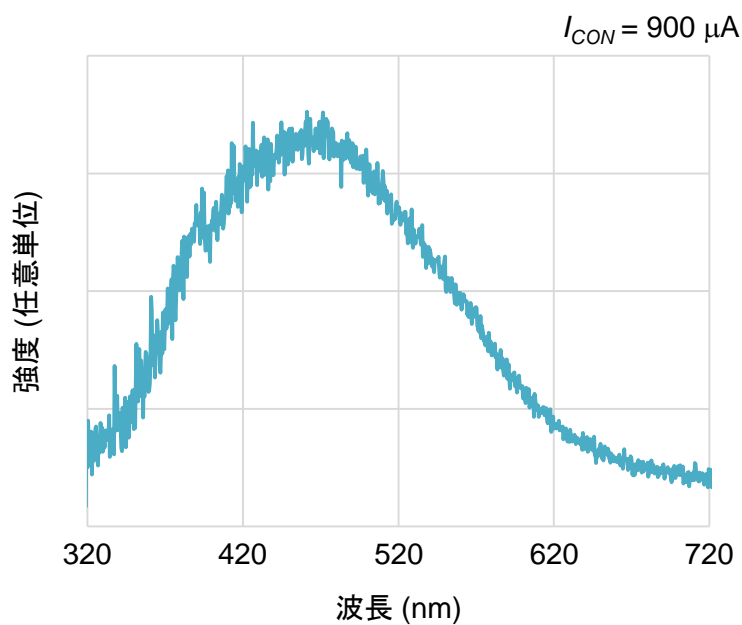


図2.15 コンタクト電流による、Ibダイヤモンド試料の発光スペクトル

視光)により撮影した写真を示す。(b)が発光時の写真であり、消灯し、コンタクト電流を流すことにより、可視発光を観測した。 I_{CON} の値が大きくなるにつれて発光強度が増加し、 I_{CON} を3 mAとすることで、目視可能な強度の発光が確認された。(a)の照明下と(b)の発光時の写真は同一の領域を写しており、それぞれの電極とプローブの配置を(c)に示した。

この発光現象について詳しく調べるため、別の真空チャンバーにおいて、 V_{CON} を印加して I_{CON} を流し、その時の発光スペクトルを取得した。バンド端付近の深紫外発光は見られず、波長300～600 nmの可視領域にブロードなピークが観測された。図2.15に、 $I_{CON}=900\text{ }\mu\text{A}$ の時の発光スペクトルを示す。可視領域に得られたブロードなピークは、ダイヤモンドに含まれている欠陥に関連するピーク(例として、Ibダイヤモンドに含まれる窒素原子に関連する欠陥ピークは504、534、575 nm等が知られている²¹⁾)が、室温環境であるためそれぞれブロードとなって重なったものであり、ダイヤモンドの典型的な再結合発光スペクトルと考えられる。この結果からも、 I_{CON} が表面伝導や真空を介したものでなく、ダイヤモンド内部を流れているものと判断できる。その上で、再結合発光が継続的に起こるには電子と正孔の双方が必要であり、両キャリアがダイヤモンド中に定常的に存在していると考え、この発光現象を上手く説明できる。

これらの実験結果と考察から、Ibダイヤモンド試料を用いて、本測定において得られた I_{CON} は、図2.10の(1)のようにダイヤモンドの内部を流れており、またダイヤモンド中には電子と正孔の双方が同時に存在していると考えられる。Ibダイヤモンドの室温での抵抗率は、図2.3に示したとおり、 $10^{22}\text{ }\Omega\text{cm}$ 程度と推測される。一般的に、電流が直方体の領域を均等に流れる時、抵抗率 ρ は次の様に計算される。

$$\rho = \frac{I}{V} \times \frac{A}{L} \quad (2.6)$$

この時 I は電流、 V は印加電圧、 A は領域の断面積、 L が領域の長さである。本研究で S_{CON} が500 nmの時、 I_{CON} が流れる領域を直方体と仮定し、 S_{CON} を領域の長さ、電極幅(120 μm)と試料厚さ(500 μm)の積を領域の断面積として抵抗値 R を概算すると、

$$R = \rho \times \frac{L}{A} = 10^{22} \times \frac{500\text{ nm}}{120\text{ }\mu\text{m} \times 500\text{ }\mu\text{m}} \cong 8 \times 10^{20}\text{ }\Omega \quad (2.7)$$

が得られる。この抵抗値であるならば、印加電圧130 Vにおいて $2 \times 10^{-19}\text{ A}$ 以下しか流れないはずである。しかし図2.7に見られるように、 $V_{CON} \cong 130\text{ V}$ の時には1 mAの I_{CON} が観測されている。抵抗率は通常、熱平衡によるキャリア濃度に依存するが、測定で得られた I_{CON}

酸素処理表面

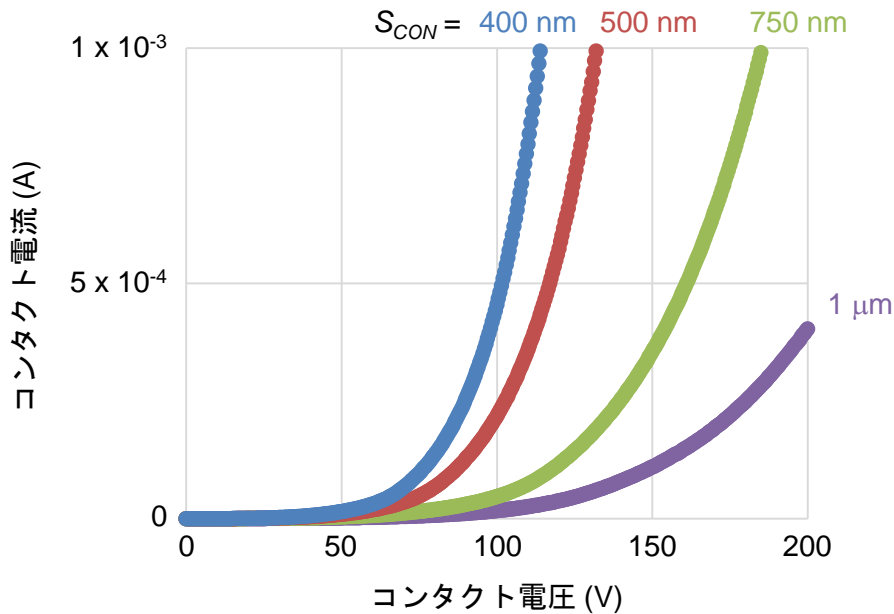


図2.16 Ibダイヤモンド試料の酸素処理表面を用いた時の、コンタクト電流のコンタクト電圧依存性（線形プロット）

は、抵抗率から予想されるよりも 10 桁以上大きいものだった。

また、図 2.16 に酸素処理 PEA 表面の時の、 I_{CON} の V_{CON} 特性を線形プロットしたものを示す。図から分かるように、 I_{CON} は V_{CON} に対して非線形な増加を示している。このことから、 I_{CON} は Ib ダイヤモンドの抵抗には依存しておらず、他の要素によって制限されていると考えられる。以上を総合すると、 I_{CON} のメカニズムについて、熱平衡時の濃度よりも過剰なキャリア注入が電極から起こっており、また電子と正孔の両キャリアによるものであると考えられる。

2.5.2 コレクタ電流 (I_{CL}) 特性

次に、コレクタ電流 (I_{CL}) について考える。先程の図 2.11 に示した通り、サファイア試料を用いた測定においては、 V_{CON} の印加による I_{CL} は観測されなかった。このことから、真空への放出電流である I_{CL} についても、ダイヤモンドが寄与していると考えられる。本項ではさらに、ダイヤモンドからどのようなメカニズムで電子放出が起こっているのかを検証するため、 I_{CL} の詳しい測定結果について整理する。

2.5.2.1 試料コレクタ間距離 (d_{s-c}) による影響

真空中のコレクタ電極への、電子放出のメカニズムを調べるため、試料コレクタ間距離 (d_{s-c})

c) を $30\ \mu\text{m}$ から $500\ \mu\text{m}$ まで変化させた。図 2.17 に、 V_{CON} を $+120\ \text{V}$ と $-120\ \text{V}$ 、 V_{CL} を $100\ \text{V}$ に固定した時の、 I_{CL} の $d_{\text{S-C}}$ 依存性を示した。酸素処理表面で、 S_{CON} は $500\ \text{nm}$ とした。 I_{CL} は V_{CON} の正負によらず、 $d_{\text{S-C}}$ を大きくするにつれて減少した。

得られた I_{CL} が、ダイヤモンド表面上のグラウンドもしくはコンタクト電極とコレクタ電極の間の、単純な電界電子放出によるものであると仮定すると、放出電流は Fowler-Nordheim (F-N) の式に従う²²⁾。F-N の式は、トンネル効果による放出電流と真空界面の電界の関係性を示しており、一般的に

$$J = A \frac{F^2}{\phi} \exp\left(-B \frac{\phi^{3/2}}{F}\right) \quad (2.8)$$

と表わされる。上式において、 J は放出電流密度、 F は印加電界、 ϕ は仕事関数を示し、 A と B は定数である。式中の指数関数の項に F が入っていることから、電界放出電流密度は印加電界に強く依存する。実際の実験において、得られるデータは一般的に放出電流 I と印加電圧 V であり、電流密度や印加電界を直接得ることは難しい。そのため、解析の際は J と F について、 $J = I / \alpha$ 、 $F = \beta V$ と変換することで、次の式がよく用いられる²³⁾

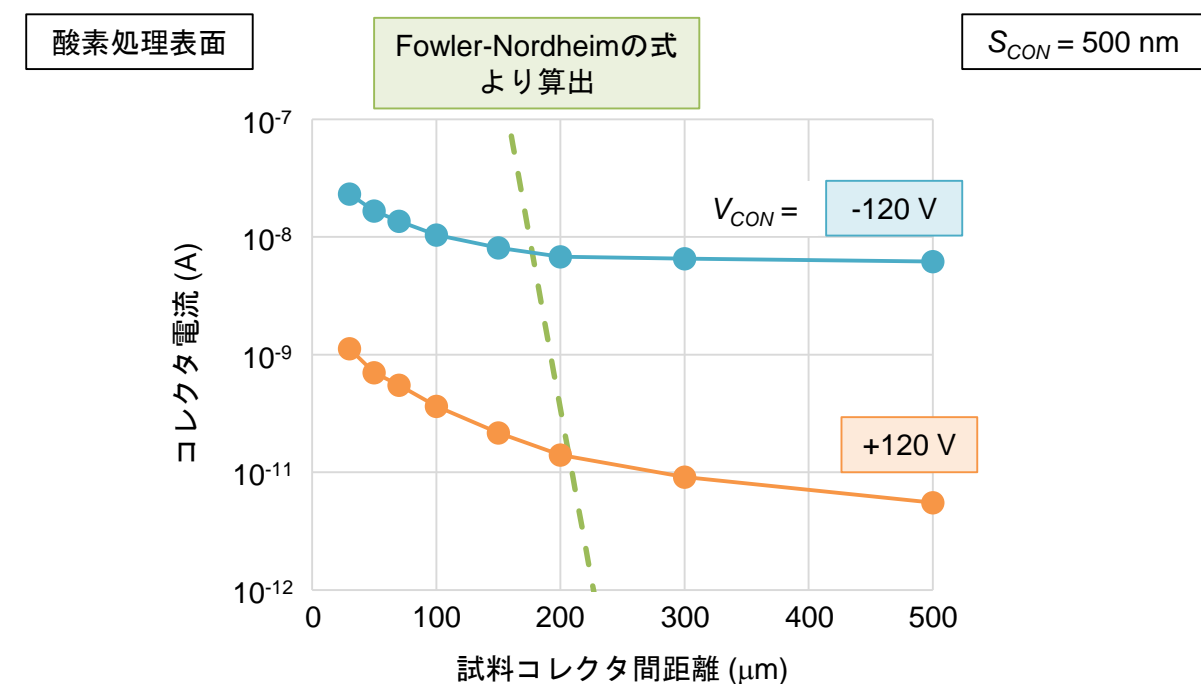


図2.17 lbダイヤモンド試料の酸素処理表面を用いた時の、コレクタ電流の試料コレクタ間距離に対する依存性 (破線はF-Nの式に適当な値を入れて算出)

$$I = A \frac{\alpha \beta^2 V^2}{\phi} \exp\left(-B \frac{\phi^{3/2}}{\beta V}\right) \quad (2.9)$$

このとき α は実効放出面積、 β は構造増倍因子である。F-N の式に従う電流電圧特性の例として、陽極陰極間距離 d と、考えられ得る適当な値 ($\alpha = 1 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ 、 $\beta \times d = 5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 、 $\phi = 4.5 \text{ eV}$) をこの式に代入し、概算した結果を図 2.17 に点線で示す。F-N トンネリングによる放出電流は、グラフの点線のように d に強く依存するが、今回の実験で得られた I_{CL} の d_{S-C} 依存性は、これと比べて非常に弱いものであった。以上を考慮すると、本研究で得られた I_{CL} が、グラウンド電極もしくはコンタクト電極と、コレクタ電極との間に印加した電圧によって起こされた、単純な F-N トンネリングによる電界電子放出ではないと考えられる。これは、サファイア試料を用いた時に I_{CL} が得られなかったという結果とも合致しており、電極金属からではなく、Ib ダイヤモンドを介した電子放出が起こっていると考えるのが妥当である。

2.5.2.2 コンタクト電圧 (V_{CON}) の正負とコレクタ電圧 (V_{CL}) 特性

図 2.18 に、 S_{CON} が 400 nm の時の I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性を、先ほどよりも詳細な測定結果を示した。試料表面は酸素処理、 d_{S-C} は 30 μm に固定し、 V_{CL} を +100 V から -100 V まで 25 V 刻みで変化させた。グラフから分かるように、印加された V_{CON} の絶対値が低く、得られた I_{CON} が小さい領域では、 V_{CL} を印加していても I_{CL} が観測されていない。このように、 I_{CL} が流れるためには、 I_{CON} が十分に流れている必要があると考えられる。また、得られた I_{CL} は全体的に、 V_{CL} が大きくなるにつれて増加するが、同じ V_{CL} であっても V_{CON} の正負によって変化し、 V_{CON} が正よりも負の場合の方が、大きな I_{CL} が観測された。

そこで、 I_{CL} と V_{CL} の関係性について評価した。図 2.19 に、 V_{CON} を $\pm 100 \text{ V}$ に固定して、 V_{CON} を -200 V から +200 V まで変化させた時の I_{CL} について示した。試料表面は酸素処理、 S_{CON} は 400 nm、 d_{S-C} は 30 μm であり、 I_{CON} は測定を通して $\pm 500 \mu\text{A}$ 程度であった。グラフから分かるように、得られた I_{CL} は V_{CON} の正負によって大きく変化した。 $V_{CON} = -100 \text{ V}$ の時、 $V_{CL} < V_{CON}$ の領域において I_{CL} が観測されないが、 $V_{CL} > V_{CON}$ となると I_{CL} が発生し、 V_{CL} の増加とともに I_{CL} も増加している傾向が見える。それに対して、 $V_{CON} = +100 \text{ V}$ の時は、 $V_{CL} > 0 \text{ V}$ から I_{CL} が流れ始めた。

グラウンド、コンタクト、コレクタの三電極の内、コレクタ電極の電圧が最も低い場合には、 I_{CL} が観測されていない。電子は負の電荷を持つため、電子は電圧が高い方向に引き付けられる。 V_{CL} が最も低い状況では、真空中に存在する電子は、他の電極に吸収されてしまい、コレクタ電極に到達出来ない。そのため、 I_{CL} が観測されないと考えられる。コレクタ電極の

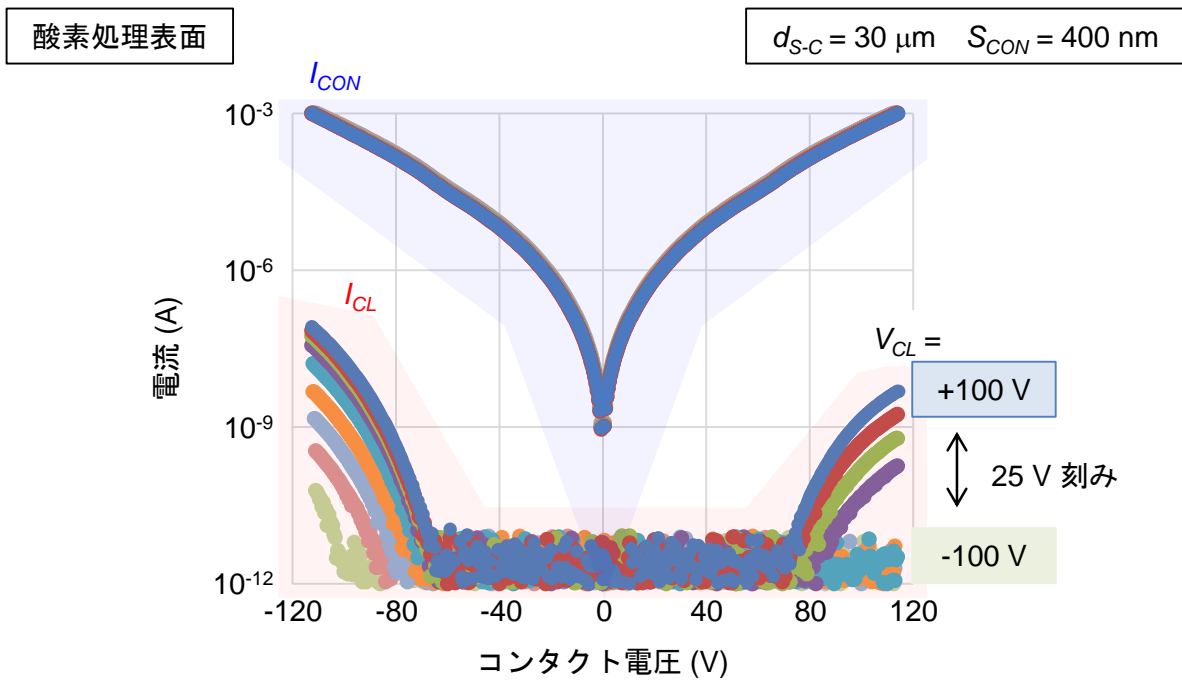


図2.18 Ibダイヤモンド試料の酸素処理表面、コンタクト間隔が400 nmの時の、コンタクト電流のコンタクト電圧特性とコレクタ電流のコンタクト電圧特性

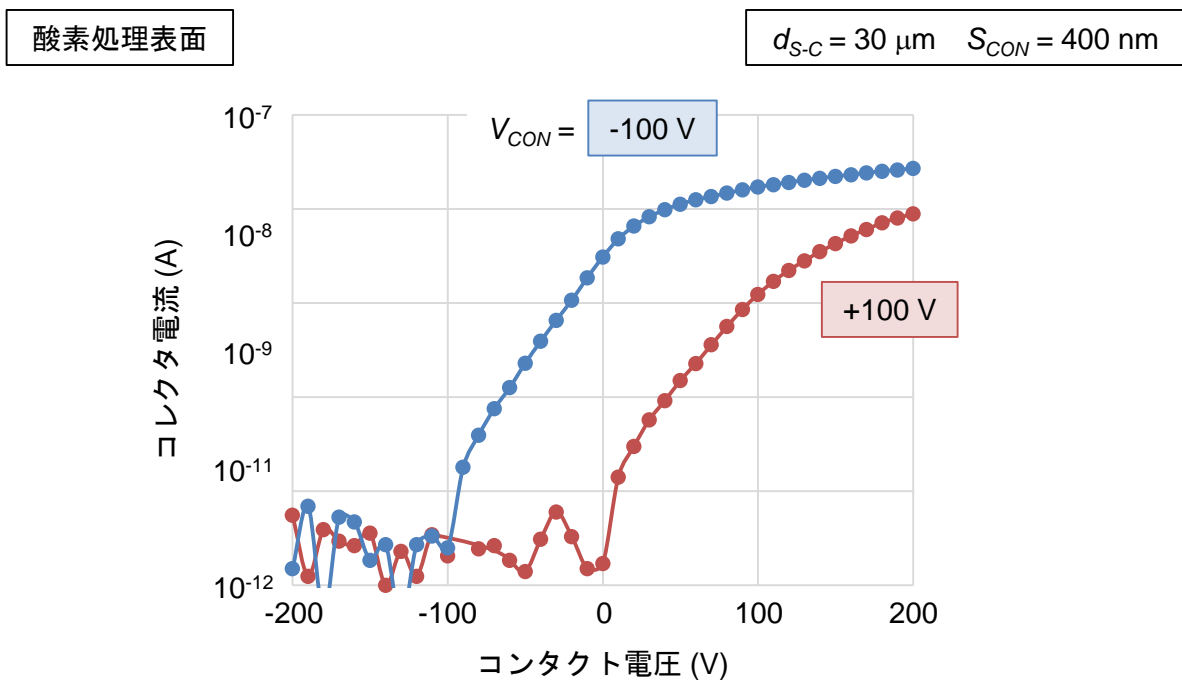


図2.19 Ibダイヤモンド試料の酸素処理表面、コンタクト間隔が400 nmの時の、コレクタ電流のコレクタ電圧特性

電圧 (V_{CL}) が、グラウンド電極 (0 V) とコンタクト電極 (V_{CON}) のどちらかを超えることで、真空放出された電子がコレクタ電極に到達出来るようになり、 I_{CL} が観測されるようになる。

図 2.17 に先ほど示した d_{S-C} 特性から、 I_{CL} は電極金属からの電界電子放出によるものではなく、 I_b ダイヤモンドを介した電子放出であると判断した。また、 I_{CON} が十分に流れているときのみ、 I_{CL} が観測される。以上を総合すると、大きな I_{CON} がダイヤモンド内を流れることで、同時に真空への電子放出が起こること考えると、測定結果を矛盾なく説明することができる。その際、 V_{CL} が十分に大きい場合に、放出された電子がコレクタ電極へ到達し、 I_{CL} として観測される。

以上について現象を整理し、図 2.20 に示す。まず、コンタクト電流が増大するとともに、一定の放出効率で真空への電子放出が起こる。この時の放出効率を η_{emit} とする。真空へ放出された電子は、コレクタ電圧の大小により、コレクタ電極へ到達しコレクタ電流としてカウントされるものと、コンタクト (グラウンド) 電極に吸収されるものに分かれる。この時の、コレクタ電極へ到達する電子の割合を、収集効率 $\eta_{collect}$ とする。これらを用いると、得られるコレクタ電流のコンタクト電流に対する割合であるコレクタ電流効率 η_{CL} は、次の様に因数分解できる。

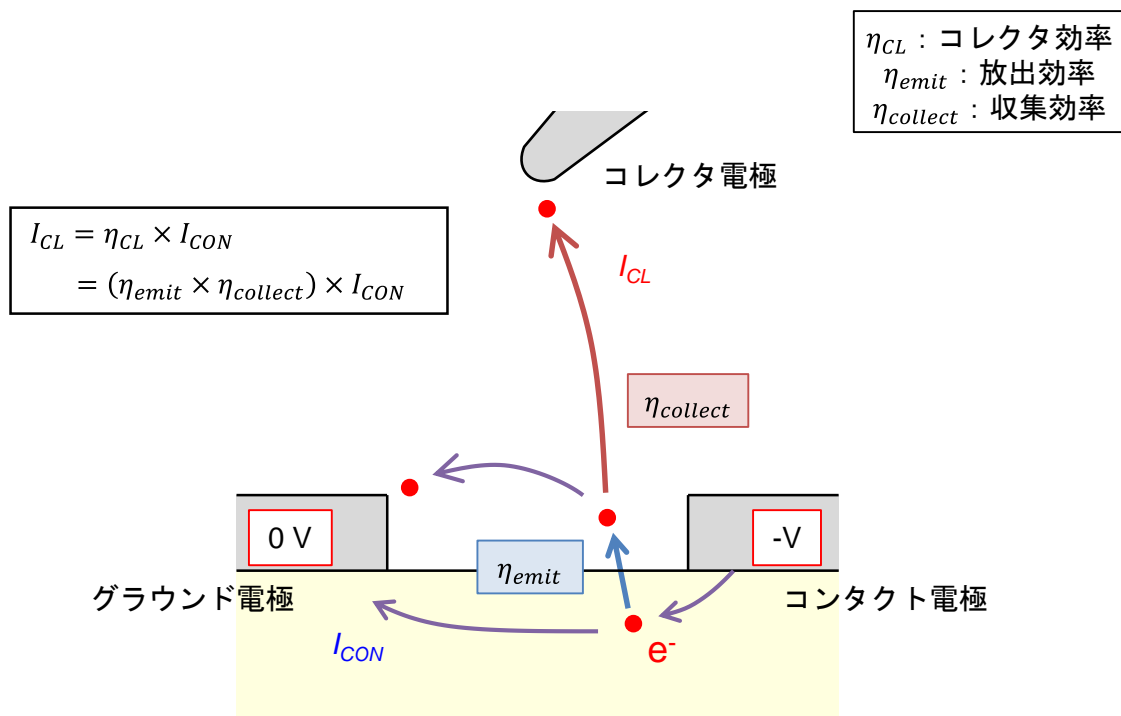


図2.20 コンタクト電流とコレクタ電流の関係性

$$I_{CL} = \eta_{CL} \times I_{CON} \quad (2.10)$$

$$= (\eta_{emit} \times \eta_{collect}) \times I_{CON} \quad (2.11)$$

このように、最終的に得られる I_{CL} には、放出効率 η_{emit} と収集効率 $\eta_{collect}$ が関与している。このうち、収集効率 $\eta_{collect}$ はコレクタ電圧の大小に依存する。しかしながら、コレクタ電極はダイヤモンド試料表面から 30 μm 以上離れており、これは S_{CON} の 30 倍以上である。その上、 V_{CL} と V_{CON} は同程度の範囲（100 V から 200 V 程度）に設定しているため、 V_{CL} の印加により試料との間に発生する電界は、グラウンド電極－コンタクト電極間の電界よりも 1 桁以上低いはずである。以上のことから、ダイヤモンド内部の電界に対する V_{CL} の寄与は小さく、真空への電子放出効率 η_{emit} は V_{CL} よりも、主に V_{CON} もしくは I_{CON} の大きさに依存すると考えられる。

従って図 2.19 に示した、 I_{CL} － V_{CL} 特性（ V_{CON} 固定時）は、収集効率 $\eta_{collect}$ の V_{CL} 依存性について示していると考えられる。同様に、図 2.18 などの I_{CL} － V_{CON} 特性において、 V_{CON} の正負によって I_{CL} が変化する現象も、 $\eta_{collect}$ が変化したことによって説明される。

2.5.2.3 コンタクト間隔（ S_{CON} ）による特性の変化

図 2.9 に示した、 I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性（酸素処理表面、 d_{S-C} を 30 μm 、 V_{CL} を 100 V に固定）について、 V_{CON} が負の領域に注目する。 S_{CON} が 1 μm のものを除いて（ I_{CON} が 1 mA まで到達しなかったため）、得られた I_{CL} の最大値（ I_{CON} が 1 mA の時に相当）は、 S_{CON} が 400 nm、500 nm、750 nm に対してそれぞれ 83 nA、71 nA、68 nA と、同程度の値となっている。また、先ほど説明したように、 V_{CON} が負である時の方が正の時よりも、 I_{CL} に対する収集効率 $\eta_{collect}$ が高くなると考えられる。これらから、得られた I_{CL} の最大値が同程度となった、すなわちコレクタ電流効率 η_{CL} が同程度となったことは、 V_{CON} と V_{CL} の差が大きくなったことから $\eta_{collect}$ が一定の値に飽和、もしくは 100 % に近づいたと考えることが出来る。その場合、もう一方の放出効率 η_{emit} は、 S_{CON} にはあまり依存しないと考えられ、やはり V_{CON} もしくは I_{CON} に強く依存すると考えることが出来る。また、 I_{CON} と I_{CL} の関係に注目すると、全ての S_{CON} において、 I_{CON} が 100 mA に達した付近で、 I_{CL} が流れ始めている。このように、 I_{CON} と I_{CL} が強く相関していることを考慮すると、放出効率 η_{emit} は I_{CON} に依存している可能性が高い。

この考え方に立つ場合、 V_{CON} を印加して、Ib ダイヤモンド内に I_{CON} を流すことで、一定の放出効率 η_{emit} で真空への電子放出が起きると考えられる。放出された電子は、通常は全て対向電極に吸収されるが、真空中にコレクタ電極を設置し V_{CL} を印加することで、その一部が収集効率 $\eta_{collect}$ でコレクタ電極まで到達し、 I_{CL} として観測されると考えられる。

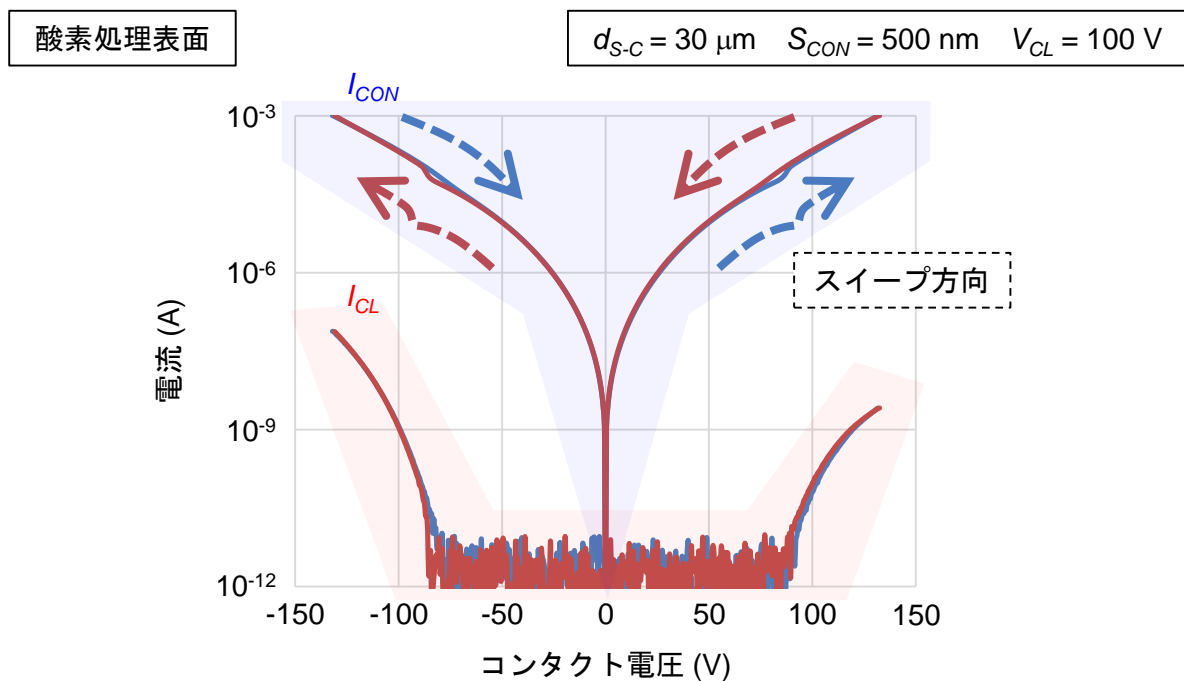


図2.21 lbダイヤモンド試料の酸素処理表面の時の、コンタクト電流のコンタクト電圧特性とコレクタ電流のコンタクト電圧特性における、スイープ方向による特性の変化

2.5.2.4 コンタクト電圧のスイープ方向による特性の変化

I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性を測定する際に、 V_{CON} をスイープする方向によって、 I_{CON} と I_{CL} に小さいながら変化が見られた。図 2.21 に、スイープ方向を変えた際の、 I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性（酸素処理表面、 $S_{CON} = 500 \text{ nm}$ 、 $d_{S-C} = 30 \mu\text{m}$ 、 $V_{CL} = 100 \text{ V}$ に固定）を示す。得られた I_{CON} について、 V_{CON} の絶対値を増やす方向では下を通り、減らす方向では上を通るような領域の存在が、グラフから読み取れる。この現象が見られる領域は、丁度 I_{CL} の立ち上がりに相当しており、 I_{CL} についても V_{CON} の絶対値を増やす方向の時に、減らす方向に比べて立ち上がり、 V_{CON} の絶対値が大きい方向に移動している。この「ヒステリシス」現象は、他の S_{CON} においても同様に見られており、このことから I_{CON} と I_{CL} が、強く関連していることが見て取れる。

2.6 まとめ

本章では、窒素を不純物として含んだ lb ダイヤモンドを用いて、共平面狭間隔電極構造を作製し、真空中で電流電圧測定を行った。その結果、高抵抗である lb ダイヤモンド上の、グラウンド電極ーコンタクト電極間に電流を流すことに成功し、それと同時に真空中に設置したコレクタ電極にも電流を観測した。また、サファイア基板を用いて実験を行ったところ、

コンタクト電流とコレクタ電流ともに流れないことが分かった。得られたコンタクト電流については、可視発光が見られたことから、コンタクト電流は Ib ダイヤモンドを流れていること、また電子・正孔の双方が存在することが推測された。コレクタ電流は、ダイヤモンド表面の電子親和力が正の場合でも、負の場合と同様にみられ、これは電極金属からの電界電子放出によるものではなく、ダイヤモンド中を流れるコンタクト電流の一部が、何らかの理由で真空中に放出されたものであると考えられる。

参考文献

- 1) H. Sumiya, N. Toda, Y. Nishibayashi, and S. Satoh, J. Cryst. Growth. 178, 485 (1997).
- 2) R. G. Farrer, Solid State Commun. 7, 685 (1969).
- 3) L. J. van der Pauw, Philips Res. Rep. 13,1 (1958)
- 4) M. Suzuki, S. Koizumi, M. Katagiri, T. Ono, N. Sakuma, H. Yoshida, T. Sakai, and S. Uchikoga, Phys. Status Solidi A 203, 3128 (2006).
- 5) 藤森直治、鹿田真一 監修「ダイヤモンドエレクトロニクスの最前線」(シーエムシー出版、2008 年)。
- 6) 宮沢久雄 著「初学者のための半導体」(玉川大学出版部、1999 年)。
- 7) S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969).
- 8) E. Gheeraert, N. Casanova, S. Koizumi, T. Teraji, and H. Kanda, Diamond Relat. Mater. 10, 444 (2001).
- 9) Y. G. Chen, M. Ogura, S. Yamasaki, and H. Okushi, Semicond. Sci. And Tech. 20, 860 (2005).
- 10) S. Ri, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. 92, 112112 (2008).
- 11) B. B. Pate, P. M. Stefan, C. Binns, P. J. Jupiter, M. L. Shek, I. Lindau, and W. E. Spicer, J. Vac. Sci. Technol. 19, 394 (1981).
- 12) F. Maier, J. Ristein, and L. Ley, Phys. Rev. B 64, 165411 (2001).
- 13) K. Okano, S. Koizumi, S. R. P. Silva, and G. A. J. Amaratunga, Nature 381, 140 (1996).
- 14) M. W. Geis, N. N. Efremow, K. E. Krohn, J. C. Twichell, T. M. Lyszczarz, R. Kalish, J. A. Greer, and M. D. Tabat, Nature 393, 431 (1998).
- 15) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, I. Hirabayashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A 207, 2093 (2010).
- 16) T. Maki, A. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta, and T. Kobayashi, Jpn. J. Appl. Phys. 31, L1446 (1992).

- 17) K. Hayashi, S. Yamanaka, H. Okushi, and K. Kajimura, Appl. Phys. Lett. 68, 376 (1996).
- 18) T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, and K. Okano, Appl. Phys. Lett. 76, 1297 (2000).
- 19) K. Okano, T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, and G. A. J. Amaratunga, Appl. Phys. Lett. 79, 275 (2001).
- 20) M. W. Geis, J. C. Twichell, and T. M. Lyszczarz, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2060 (1996).
- 21) H. B. ノビコフ編「ダイヤモンドの物性」(オーム社、1993 年).
- 22) R. H. Fowler and L. Nordheim, Proc. R. Sco. (London) A119, 173 (1928).
- 23) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Westerberg, J. Appl. Phys. 47, 5248 (1976)

第3章 n型及びIb、IIaダイヤモンド上狭間隔電極間電流と電子放出

3.1 はじめに

第2章において、共平面狭間隔電極を用いることで、室温では非常に高抵抗なIbダイヤモンドであっても電流が流れること、それと同時に真空への電子放出が起こることを示した。またその際の電子放出は、Ibダイヤモンドの表面が水素処理表面（NEA）であっても、酸素処理表面（PEA）であっても起こり、しかも得られる放出電流量は同程度であった。このような電子放出が、Ib以外のダイヤモンドでも起こるのかは、本研究の電子放出メカニズムへの理解を深めるために重要な情報となる。

リン添加n型ダイヤモンドを用いた、本論文と同様の共平面電極構造（電極間隔は10 μm ）による電子放出が報告されている¹⁾。竹内らは、高濃度（ $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ）にリンを添加したn型（111）ダイヤモンドと、比較的低濃度（ $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）のリン添加n型（001）ダイヤモンドを用いて、共平面電極構造による測定を行った。その結果、（111）試料では電子放出が観測されなかった。また（001）試料においては、酸素処理PEA表面には電子放出が起きなかったが、水素処理NEA表面を用いると電子放出が観測された。

ダイヤモンドが電子放出源材料として期待される理由の一つは、電子親和力が低いことにあり、特にNEAを示す水素終端表面を用いることを目指されている。しかしながら、ダイヤモンド酸素終端面はPEAであるものの、その値はシリコン等の電子親和力や高融点金属の仕事関数よりも小さい。この小さい電子親和力を有効に利用するためには、伝導帯からの電子放出が望まれるが、そのためには伝導帯中の電子濃度が大きく影響すると考えられる。リン添加n型ダイヤモンドの伝導帯には電子が存在するが、p型及び不純物を含まないような（アンドープの）ダイヤモンドは、室温でのIbダイヤモンドと同様に、伝導帯の電子濃度はゼロに近い。そのため、n型伝導を示すダイヤモンドと、p型、アンドープダイヤモンドは、電子放出が起こらない、もしくは様子が異なる可能性が考えられる。また、添加された不純物によってダイヤモンドの電気抵抗が変化するため、電子放出に必要な印加電圧や、ダイヤモンド中の電圧降下などにも影響が予想される。

そこで本章では、リン添加n型ダイヤモンド薄膜、ホウ素添加p型Ibダイヤモンド、アンドープのIIaダイヤモンドを用いて、特に酸素終端処理PEA表面を用いても電子放出が起こるのかを確認し、窒素添加Ibダイヤモンドを用いた際との違いについて論じる。

3.2 実験に用いた試料

リン添加n型ダイヤモンド薄膜は、マイクロ波プラズマ化学気相成長（Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition）法によりホモエピタキシャル成長させたものを使用した²⁾。炭素源にはメタン（ CH_4 ）、不純物源にはフォスフィン（ PH_3 ）を用いた。基板には高

温高圧（HPHT）Ib ダイヤモンド（サイズ $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 、（001）面、住友電工社製）を使用した。得られた薄膜は二次イオン質量分析（SIMS）測定により、リン添加層膜厚がおおよそ $2.2 \mu\text{m}$ であり、膜中のリン濃度は $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度であると見積もられた。また、水素濃度は $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、窒素濃度は $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 、ホウ素濃度は $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ であった。ダイヤモンド表面の電子親和力は面方位に依って変化し、特に酸素処理表面に違いが見られる³⁾。リン添加 n 型ダイヤモンドは、一般的に（111）面のものを使うことが多いが、Ib ダイヤモンドその他と同じ面方位の表面を用いるため、本論文では（001）面を使用した。

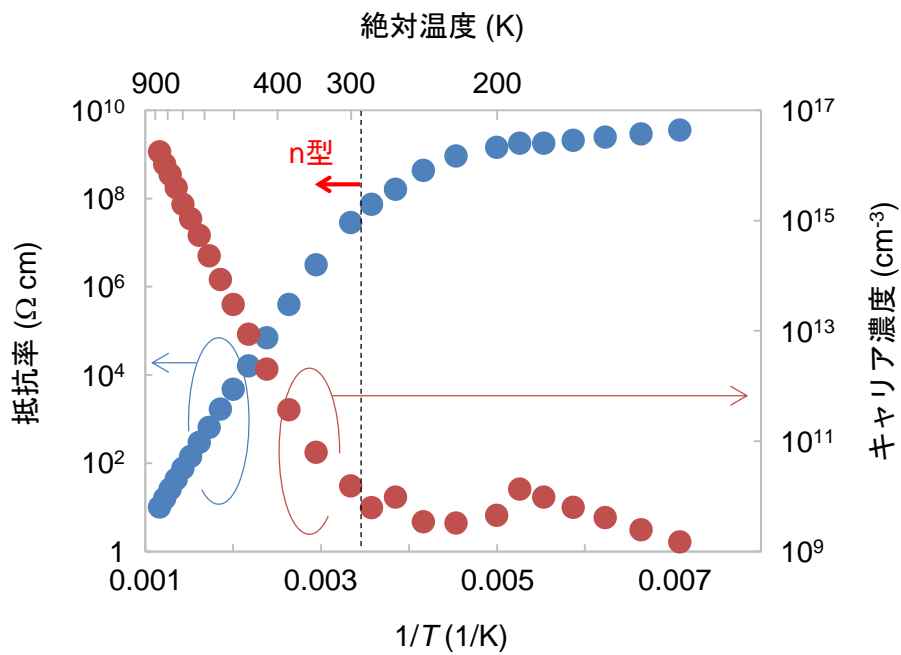
ホウ素を不純物として含んだ IIb ダイヤモンドは、HPHT 法により作製されたもの（サイズ $3 \times 3 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 、（001）面、TISNCM 社製）を使用した。ダイヤモンド中の不純物濃度は二次イオン質量分析法（SIMS）により、ホウ素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度であることが得られた。他の不純物（リン、窒素、水素）は検出されなかった。

不純物が添加されていない IIa ダイヤモンドは、HPHT 法により作製されたもの（サイズ $2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 、（001）面、住友電工社製）を使用した。

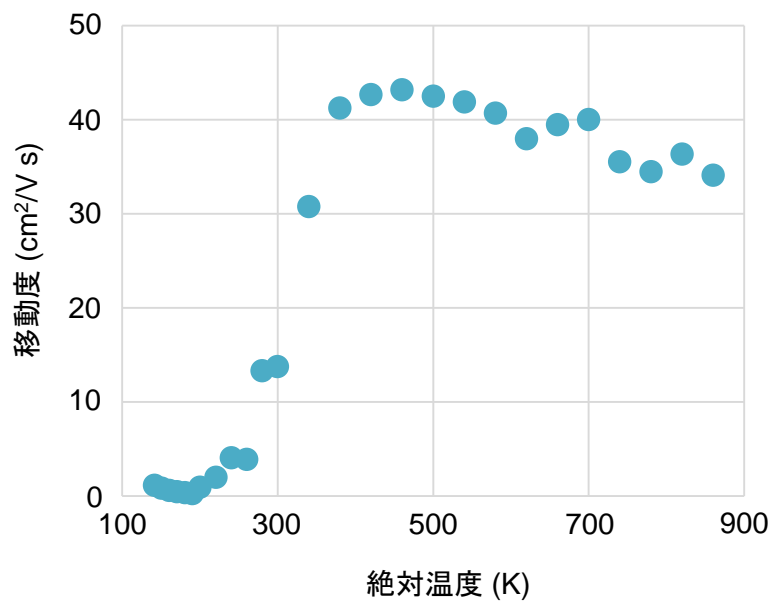
3.2.1 抵抗率及びホール効果測定

IIa ダイヤモンドはアンドープであるため、窒素を含む Ib ダイヤモンドとは異なり、高温下（900 K）であっても電流が流れない⁴⁾。そこで不純物を含み、抵抗率とキャリア濃度の温度変化が見込まれるリン添加 n 型ダイヤモンド薄膜とホウ素添加 p 型 IIb ダイヤモンドについて、ホール効果測定により電気伝導特性を評価した。第 2 章 2.2.1 で記したものと同様の方法で、それぞれ試料の四隅にチタン（30 nm）、白金（30 nm）、金（100 nm）からなる積層電極を真空蒸着により形成し、van der Pauw 法を用いて抵抗率とキャリア濃度の温度依存性を測定した。

図 3.1（a）にリン添加ダイヤモンドの抵抗率、キャリア濃度の温度依存性を示す。リン添加ダイヤモンドは、室温以上の領域において抵抗率、キャリア濃度ともに、 $1/T$ に対する対数プロットが直線性を示しており、一般的な熱活性型の伝導特性を示している^{5,6)}。また、室温（300 K）以上の領域において n 型伝導が確認された。キャリア濃度の温度依存性は、高温部においても $1/T$ に対する対数プロットが直線性を示しており、2.2.1 と同様にフィッティングをすることで、 $E_D = 570 \text{ meV}$ （ E_D はドナー準位と伝導帯下端とのエネルギー差）が得られた。ダイヤモンド中のリンが形成するドナー準位は伝導帯下端から 570 meV であることが知られており⁷⁾、今回作製したサンプルが典型的なリン添加ダイヤモンドであることを示している。室温付近におけるリン添加ダイヤモンドの抵抗率は $2.9 \times 10^7 \Omega\text{cm}$ 、キャリア濃度は $1.6 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ であった。室温において、抵抗率、キャリア濃度ともに直線領域から離れ始めており、バンド伝導とホッピング伝導の丁度境目付近であると考えられる⁸⁾。また、キャリア濃度と抵抗率から計算されたキャリア移動度を図 3.1（b）に示す。460 K において最高値 43

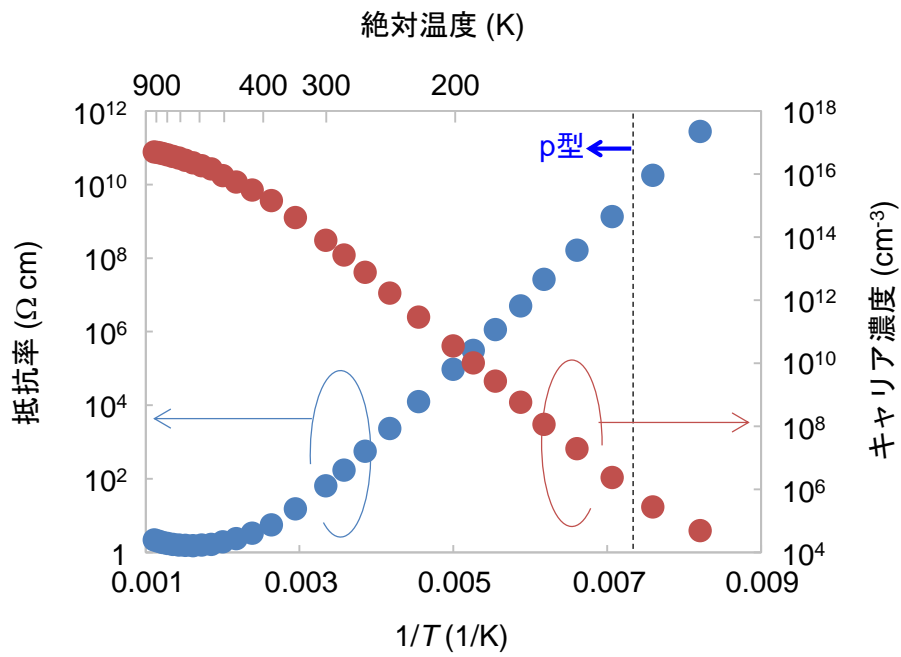


(a) 抵抗率とキャリア濃度の温度依存性

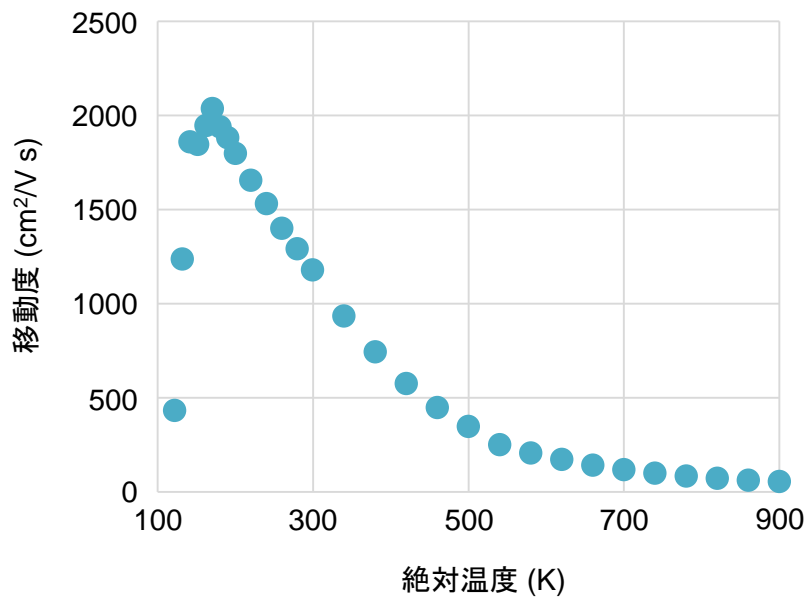


(b) 移動度の温度依存性

図3.1 リン添加 n 型ダイヤモンドのホール効果測定結果



(a) 抵抗率とキャリア濃度の温度依存性



(b) 移動度の温度依存性

図3.2 ホウ素添加 p 型 IIbダイヤモンドのホール効果測定結果

cm²/V s が得られた。

図 3.2 (a) にホウ素添加 IIb ダイヤモンドの抵抗率、キャリア濃度の温度依存性を示す。測定に用いた IIb ダイヤモンドは薄膜でないため、抵抗率・キャリア濃度の計算には基板の厚さ (500 μm) を用いた。IIb ダイヤモンドにおいても、抵抗率、キャリア濃度ともに一般的な熱活性型の伝導特性を示した。補償半導体によくみられるように、高温領域においてキャリア濃度の $1/T$ に対する傾きが減少した。また移動度も温度とともに減少することから、抵抗率は高温領域では増加に転じる傾向が見られた。また、140 K 以上の領域において p 型伝導が確認された。低温領域で得られたキャリア濃度から、先程と同様にフィッティングすることで $E_A = 370$ meV で (E_A はアクセプター準位と価電子帯上端とのエネルギー差) が得られた。フィッティングを行うに当たって、アクセプター準位の縮退度 g_A は 4、正孔の有効質量比は 0.908 を用いた⁹⁾。ホウ素が形成するアクセプター準位の報告値¹⁰⁾と同様の値が得られており、今回用いた試料が典型的な IIb ダイヤモンドであることを示している。室温における IIb ダイヤモンドの抵抗率は 65 Ωcm、キャリア濃度は 8.1×10^{13} cm⁻³ であった。また、キャリア濃度と抵抗率から計算されたキャリア移動度を図 3.2 (b) に示す。低温領域において移動度が高く、170 K において最高値 2300 cm²/V s が得られた。

3.3 試料準備と測定セットアップ

それぞれのダイヤモンド試料は Ib ダイヤモンドと同様に、熱混酸で酸素終端処理されたのち、電子線リソグラフィーを用いて電極パターンを描画後、真空蒸着により電極を形成した。電極金属にはチタン (30 nm)、白金 (30 nm)、金 (100 nm) の積層構造を用いた。電極形成後、酸素プラズマで試料表面をアッシングすることで、リフトオフ時に切り切れなかったレジスト残渣を取り除くとともに、露出しているダイヤモンド表面の酸素処理を再度行った。本章で用いた電極は角を落とした長方形とし、それぞれの長辺が平行になるように、狭い間隔 (400 nm ~ 1 μm) で並べたものを用いた。これは第 2 章において用いた正方形の電極と多少異なるものの、電極の相対する辺の長さは 100 μm と同程度であり、十分に測定結果を比較することが出来る。

電極を形成した試料は、第 2 章でも用いた、到達真空度 10^{-8} Pa の超高真空プローバー装置に導入した後、大気中で搬送した際に付着した表面吸着物を取り除くとともに、電極のフォーミングを行うため、プローバー内の測定ステージにおいて 30 分間 420 °C のアニールを行った¹¹⁾。ダイヤモンド試料上の電極で隣り合った 2 つをグラウンド電極とコンタクト電極とし、また真空中に第三のプローブを設置してコレクタ電極とした。第 2 章の図 2.6 に示したような測定セットアップを用いて、コンタクト電極、コレクタ電極にそれぞれ電圧を印加し、グラウンド電極ーコンタクト電極間の電流と、真空中のコレクタ電極に流れる電流を測定した。コンタクト電極に印加した電圧をコンタクト電圧 (V_{CON})、観測された電流をコンタ

クト電流 (I_{CON}) と、コレクタ電極への印加電圧をコレクタ電圧 (V_{CL})、電流をコレクタ電流 (I_{CL}) とする。本章では、特に PEA 表面を用いた時の電子放出特性を評価する為、測定には酸素終端処理を行った試料を用いた。測定条件については、第 2 章と同様とした。

3.4 測定結果

3.4.1 リン添加 n 型ダイヤモンド

図 3.3 にリン添加 n 型ダイヤモンドのコンタクト電流 (I_{CON}) とコレクタ電流 (I_{CL}) のコンタクト電圧 (V_{CON}) 依存性を示す。試料は酸素処理 PEA 表面を用いており、コンタクト間隔 (S_{CON}) は 400 nm から 1 μ m まで変化させた。また、試料コレクタ間距離 (d_{S-C}) は 30 μ m、コレクタ電圧 (V_{CL}) は +100 V に固定した。グラフの上方に示したプロットが I_{CON} を示し、下方に示したプロットが I_{CL} を示している。全ての S_{CON} において I_{CON} を観測すると同時に、真空中のコレクタ電極にも I_{CL} が観測された。これにより、リン添加 n 型ダイヤモンドにおいても lb ダイヤモンドと同様に、PEA 表面を用いても電子放出が起こることが確認された。得られた I_{CON} と I_{CL} は双方ともに S_{CON} に依存し、間隔を狭めることで必要な V_{CON} が低減された。

V_{CON} の正負によって I_{CON} の正負も変化するが、それぞれの絶対値はおおむね同じであった。また、 I_{CL} は V_{CON} に依らず正の値となるが、その絶対値は V_{CON} が負の際に大きくなった。こ

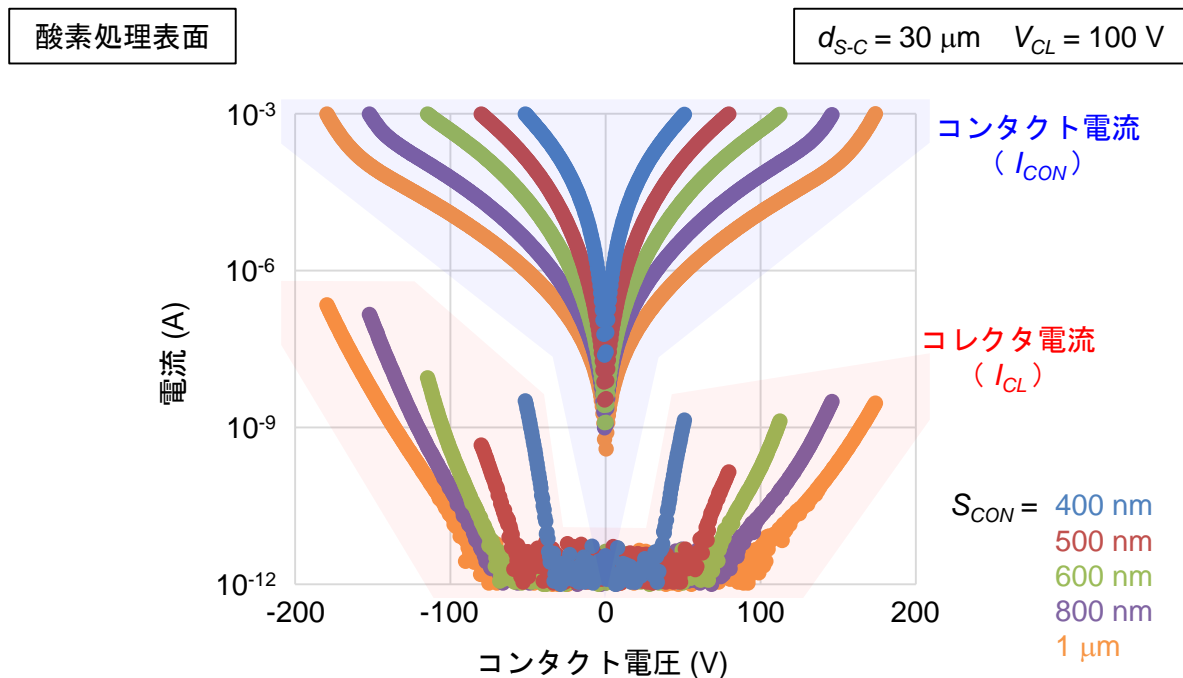


図3.3 リン添加 n 型ダイヤモンドのコンタクト電流－コンタクト電圧特性とコレクタ電流－コンタクト電圧特性のコンタクト電極間距離依存性

これらの傾向は、Ib ダイヤモンドを用いた場合でも見られていた。一方で、リン添加 n 型ダイヤモンドでは Ib ダイヤモンドと比べて、 I_{CON} と I_{CL} を得る際の V_{CON} が低かったが、これは試料の抵抗率が影響していると考えられる。しかしながら、双方の抵抗率の差から考えたものよりも、 V_{CON} の低下量は小さかった。

リン添加 n 型ダイヤモンドで得られた I_{CL} について、特に V_{CON} が負である場合の、 I_{CON} に対する I_{CL} の比、放出効率 η_{CL} が S_{CON} により大きく変化した。 η_{CL} は S_{CON} とともに単調に増加や減少をするものでなく、 S_{CON} が 500 nm の時に最小の値となった。第 2 章において図 2.9 に示したように、Ib ダイヤモンドを用いた時、 V_{CON} が負の領域における I_{CL} 及び η_{CL} の S_{CON} への依存性は非常に低かった。これらから、ダイヤモンド試料の伝導性によって、 η_{CL} は変化することが分かった。

3.4.2 ホウ素添加 p 型 IIb ダイヤモンド

次に、ホウ素添加 p 型 IIb ダイヤモンドを試料として用いた時の、 I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性を図 3.4 に示す。ダイヤモンド試料の表面は酸素処理 (PEA) とし、 S_{CON} は 400 nm から 1 μm まで変化させ、 d_{S-C} は 30 μm 、 V_{CL} は +100 V に固定するなど、前項と同様の条件で測定を行った。グラフから分かるように、IIb ダイヤモンドにおいても同様に I_{CON} が観測され、また PEA 表面であっても I_{CL} が得られた。ダイヤモンドのバンドギャップが広く、また IIb ダイ

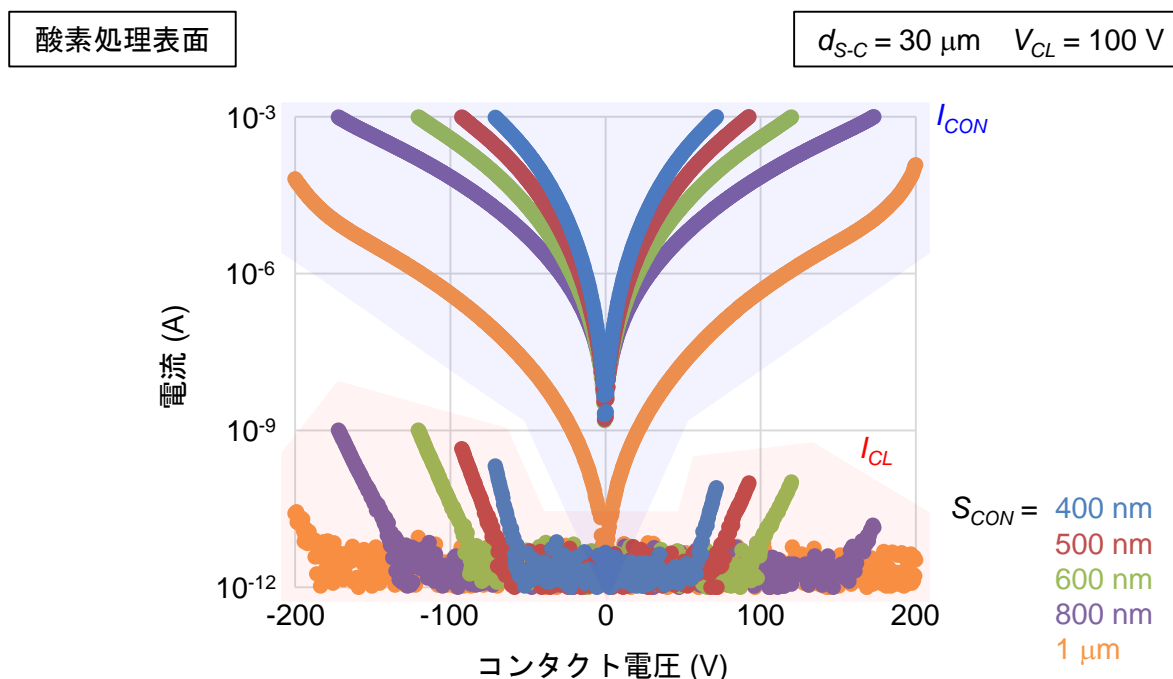


図3.3 ホウ素添加 p 型 IIb ダイヤモンドのコンタクト電流－コンタクト電圧特性とコレクタ電流－コンタクト電圧特性のコンタクト電極間距離依存

ヤモンドは p 型伝導を示すことから、伝導帯中の熱平衡電子は限りなくゼロに近いが、0 するような場合でも放出電流は得られることが分かった。これについては、伝導帯中に熱平衡電子が存在しなくても、狭間隔電極を用いて大きな電界を印加することで、ダイヤモンドの伝導帯への電子注入が起こり、その一部が真空へ放出されたものと考えている。

IIb ダイヤモンドにおいて、 I_{CON} に対する S_{CON} 依存性が強く、特に S_{CON} が $1\ \mu\text{m}$ において Ib ダイヤモンドよりも流れにくかった。IIb ダイヤモンドの室温における抵抗率は、リン添加 n 型ダイヤモンドと比べても数桁低いにも関わらず、 I_{CON} を流すのに大きな V_{CON} が必要であった。これは、添加された不純物の濃度が低く、電圧印加時に電極近傍に形成される空間電荷層の電荷密度が低かったためと考えられる。

3.4.3 不純物が添加されていない IIa ダイヤモンド

最後に、不純物が添加されていない (i 型の)、アンドープ IIa ダイヤモンドについて、 I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性を図 3.5 に示す。これまでと同様に酸素処理 PEA 表面を用いて、 S_{CON} は $400\ \text{nm}$ から $1\ \mu\text{m}$ とした。 d_{S-C} は $30\ \mu\text{m}$ に、 V_{CL} は $+100\text{V}$ に固定した。グラフより、IIa ダイヤモンドにおいても I_{CON} と I_{CL} が観測され、不純物が添加されていないダイヤモンドであっても電流を流すことが出来ること、また PEA 表面から電子放出が起こることが確認された。また、不純物が添加されておらず高抵抗であるが、 I_{CON} を得るために必要な V_{CON} は、予想に

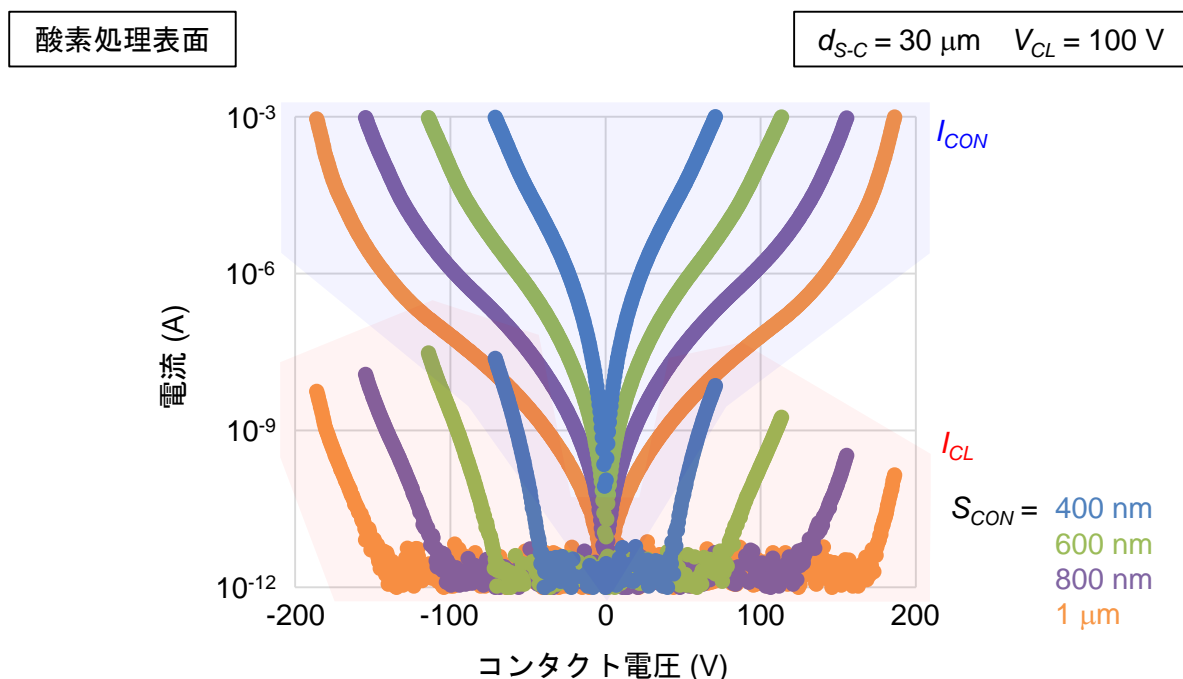


図3.3 不純物が添加されていない IIa ダイヤモンドのコンタクト電流－コンタクト電圧特性とコレクタ電流－コンタクト電圧特性のコンタクト電極間距離依存性

反して他の試料と同程度であった。得られた I_{CON} は、他の試料と同様に S_{CON} への依存が見られた。また、 V_{CON} の絶対値が小さい領域と比べて、大きい領域では I_{CON} の傾きが増加する傾向が、他の試料よりも顕著だった。 I_{CL} についても I_{CON} と追従するように、傾きが大きく変化した。

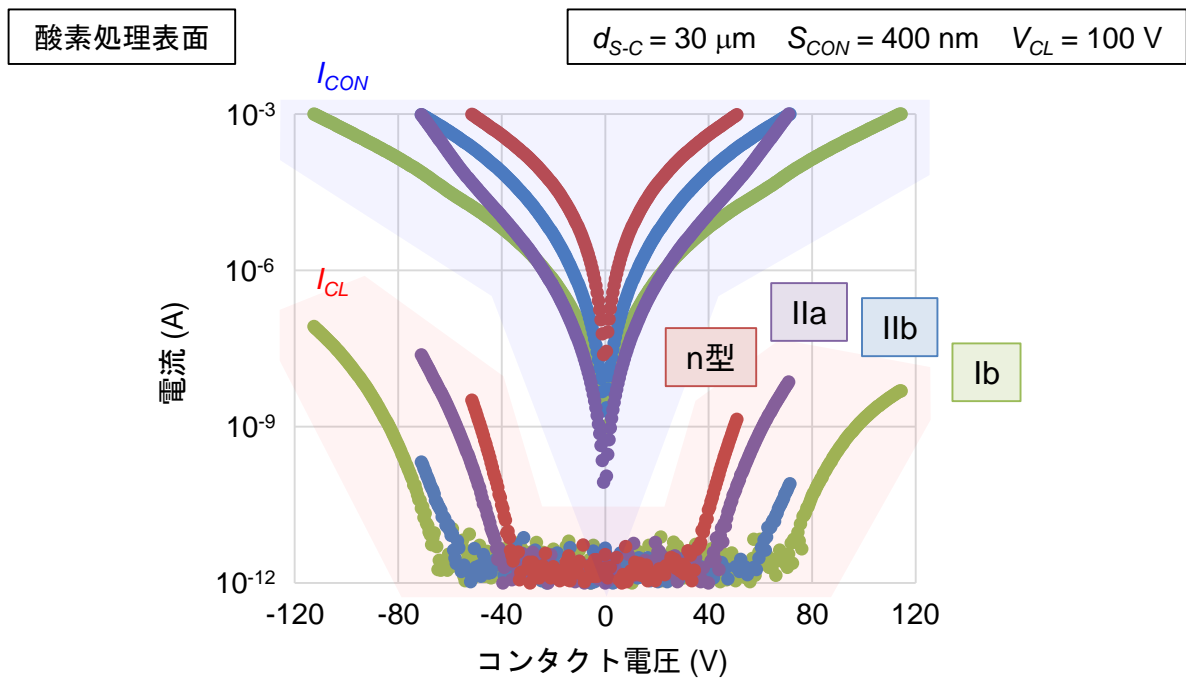
IIb ダイヤモンドと同様に、IIa ダイヤモンドの伝導帯中の熱平衡電子はゼロに近いと考えられるが、電極間隔を狭くすることで高電界が印加されることで、電極からのキャリア注入が起こった結果、コンタクト電流とコレクタ電流が観測されたものと考えられる。

3.5 同一電極間隔での特性比較

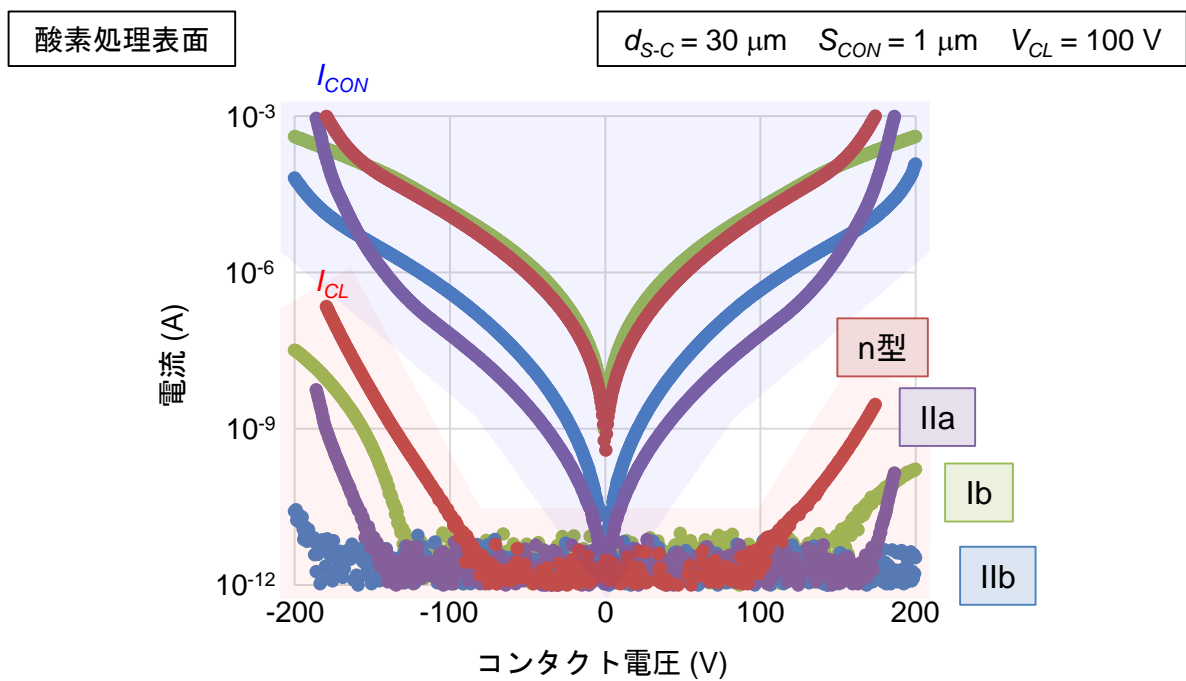
これまでの測定で得られた試料について、電極間隔 S_{CON} が (a) 400 nm、(b) 1 μm の時の I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性を比較したものを図 3.6 に示す。(a)、(b) とともに試料の種類に依らず、同程度の V_{CON} の印加で I_{CON} が確認され、また真空への電子放出である I_{CL} も確認された。試料の種類によって得られた I_{CL} が大きく変化していることから、真空への電子放出にダイヤモンド内の伝導特性が影響していると考えられる。

それぞれのプロットについて詳しく見ると、まず (a) の S_{CON} が 400 nm の場合、 I_{CON} はリン添加 n 型ダイヤモンドが最も流れやすかった。他のダイヤモンドでは流れた電流領域によって大小関係が変化し、低電流領域では IIa ダイヤモンドが最も流れにくく、高電流領域では IIa ダイヤモンドと IIb ダイヤモンドが同程度となった。膜厚が異なる試料間の伝導特性を比較するため、図 3.7 に Ib ダイヤモンド、リン添加 n 型ダイヤモンド、ホウ素添加 IIb ダイヤモンドの (a) シート抵抗と (b) シートキャリア濃度を比較した。室温において Ib ダイヤモンドは電流が観測されず、またリン添加 n 型ダイヤモンドと IIb ダイヤモンドを比較した際、リン添加 n 型ダイヤモンドの方が IIb ダイヤモンドと比べてシート抵抗が 8 桁程大きい。それにもかかわらず、狭間隔電極を用いた時には、リン添加 n 型ダイヤモンドの方が電流を得やすかった。この理由としては、リン添加ダイヤモンドの方が IIb ダイヤモンドと比べて不純物濃度が約 50 倍と多いため、金属との界面に発生する空間電荷層の電荷濃度が濃く、電界集中が大きくなることで、電極からのキャリア注入が起こりやすくなり、低コンタクト電圧においてもコンタクト電流が観測されると考えられる。同様に、Ib ダイヤモンドは室温においてシート抵抗が測定出来なかったが、リン添加ダイヤモンド、IIb ダイヤモンドと比べて不純物濃度が 10^{19} cm^{-3} 台と高いため、大きな電界集中が起こることで、コンタクト電流が得られたと考えられる。それに対して、IIa ダイヤモンドは不純物濃度が低いことから、電界集中が起こりにくいと考えられ、実際に低電流領域では I_{CON} が流れにくい、 V_{CON} が $\pm 30 \text{ V}$ 以上の領域で I_{CON} の傾きが大きく変化した。

I_{CL} については、p 型である IIb ダイヤモンドを除いて、 I_{CON} が流れにくい場合に大きく、流れやすい場合には小さくなる傾向が見られた。そのため、Ib ダイヤモンドは到達電流値が高

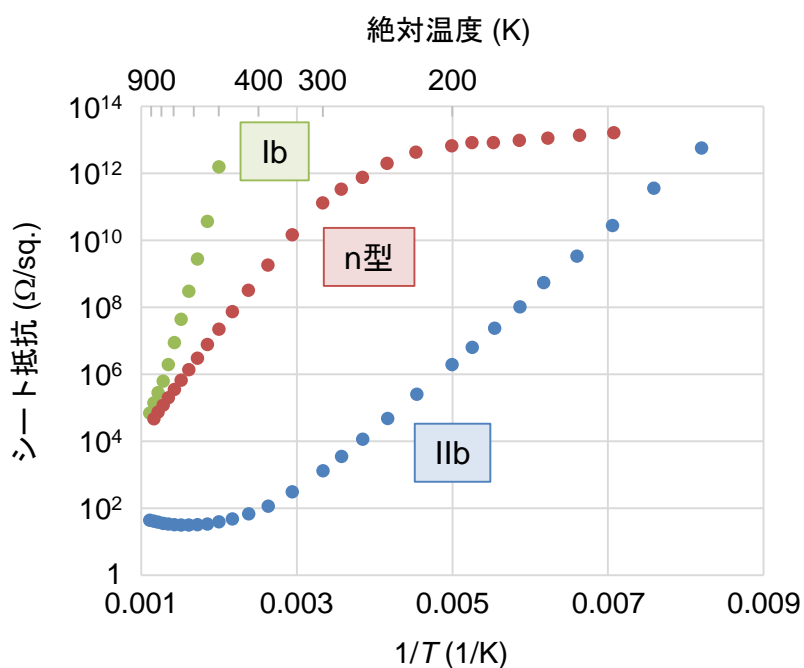


(a) コンタクト間隔が400 nmの時

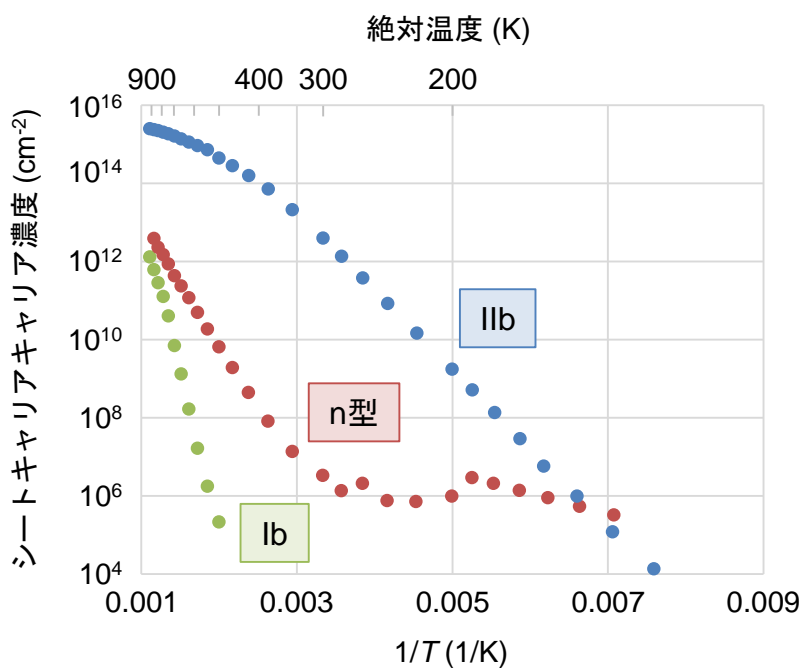


(b) コンタクト間隔が1 μm の時

図3.6 コンタクト電流－コンタクト電圧特性とコレクタ電流－コンタクト電圧特性についての、同一のコンタクト間隔の際の他種ダイヤモンド間での比較



(a) シート抵抗の比較



(b) シートキャリア濃度の比較

図3.7 lbダイヤモンドの酸素処理表面、リン添加 n 型ダイヤモンド、ホウ素添加 p 型 IIbダイヤモンドのシート抵抗とシートキャリア濃度についての比較

いものの、必要な V_{CON} も大きいという結果になった。また、IIb ダイヤモンドは p 型であるためか、到達電流値が他と比べて低かった。

(b) に示した、 S_{CON} が $1\ \mu\text{m}$ の場合の I_{CON} についても、リン添加 n 型ダイヤモンドが最も流れやすかった。また、IIb ダイヤモンド以外の試料において、(a) の IIa ダイヤモンドの際と同様に、 I_{CON} が途中から急激に増加する特性が見られたが、特にアンドープ IIa ダイヤモンドにおいて顕著だった。このような I_{CON} の急激な増加は、IIb ダイヤモンド以外で特に電極間隔が広い場合において見られ、 I_{CL} も I_{CON} に追従して増加している。このことから、 I_{CL} と I_{CON} が強く相関していることが分かる。測定装置の都合上 V_{CON} が $\pm 200\ \text{V}$ であったことから、IIb ダイヤモンドと IIb ダイヤモンドは I_{CON} を $1\ \text{mA}$ まで流すことが出来なかったが、リン添加 n 型ダイヤモンドには流すことが出来たため、最終的な到達 I_{CL} 値はリン添加 n 型ダイヤモンドが最も高い結果となった。IIb ダイヤモンドはやはり得られた I_{CL} が少なく、最大でも $10\ \text{pA}$ 程度であった。他種のダイヤモンドと比較して、IIb ダイヤモンドで放出電流が得られづかったのは、p 型であり熱平衡時において伝導帯に電子が存在しないこと、また電極近傍でのアクセプターによる電界集中により正孔の注入を促されるため、電子の注入が起こりにくいためであると考えている。

3.6 まとめ

本章では、n 型伝導を示すリン添加ダイヤモンド、p 型伝導を示すホウ素添加 IIb ダイヤモンド、不純物が添加されていない IIa ダイヤモンドを用いて、共平面狭間隔電極による実験を行った。これらの試料全てにおいて、酸素処理 PEA 表面での電子放出が確認された。 I_{CON} 特性、 I_{CL} 特性ともにダイヤモンド試料の種類により変化し、特にリン添加 n 型ダイヤモンドは必要な V_{CON} を低くすることが出来るが、放出効率として考えた場合、IIb ダイヤモンドが最も高かった。また p 型伝導を示す IIb ダイヤモンドは、抵抗が最も低いにもかかわらず I_{CON} が流れにくく、また電子放出もしにくいことが確認された。

コレクタ電流の観測に必要なコンタクト電圧は、ダイヤモンドの抵抗値が低いほど低減できるという訳ではなく、バルク中の不純物濃度が重要であると考えられる。従って本論文で扱う現象は、ダイヤモンド中に存在する本来存在する熱平衡キャリアよりも、過剰に注入されたキャリアが関係していると考えるのが妥当である。メインキャリアが正孔である IIb ダイヤモンドからも電子放出が確認されたが、過剰注入等のメカニズムにより IIb ダイヤモンド中に電子が存在し、それが電子放出に寄与していると考えられる。

また、酸素処理表面からの電子放出自体は IIb ダイヤモンド以外でも起きること、さらに不純物の種類や濃度によって放出効率が変わることが示された。それと同時に、 I_{CON} と I_{CL} の V_{CON} 依存性については、全体的に同様の傾向を示しており、電子放出現象についても同様の、統一的なメカニズムが存在する可能性が高いと考えられる。

参考文献

- 1) D. Takeuchi, T. Makino, H. Kato, I. Hirabayashi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Phys. Status Solidi A 207, 2093 (2010).
- 2) H. Kato, S. Yamasaki, and H. Okushi, Appl. Phys. Lett. 86, 222111 (2005).
- 3) F. Maier, J. Ristein, and L. Ley, Phys. Rev. B 64, 165411 (2001).
- 4) T. Yamada, personal communication (2015).
- 5) 宮沢久雄 著「初学者のための半導体」(玉川大学出版部、1999 年).
- 6) S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969).
- 7) S. Koizumi, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 956, 55 (2007).
- 8) H. Kato, H. Umezawa, N. Tokuda, D. Takeuchi, H. Okushi, and S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. 93, 202103 (2008).
- 9) A. Maréchal, N. Rouger, J.-C. Crébier, J. Pernot, S. Koizumi, T. Teraji, and E. Gheeraert, Diamond Relat. Mater. 43, 34 (2014).
- 10) T. Collins and A. W. S. Williams, J. Phys. C 4, 1789 (1971).
- 11) S. Ri, D. Takeuchi, N. Tokuda, H. Okushi, and S. Yamasaki, Appl. Phys. Lett. 92, 112112 (2008).

第4章 ダイヤモンド内の電流と電子放出のメカニズム

4.1 コンタクト電流の伝導メカニズム

第2章において、室温で非常に高抵抗な Ib ダイヤモンド上に、共平面電極を狭い間隔で形成した試料を用いて、超高真空中で電流電圧測定を行ったところ、

- ・ Ib ダイヤモンド表面上のコンタクト電極に、コンタクト電流 (I_{CON}) を観測した
- ・ 真空中に設置したコレクタ電極に、コレクタ電流 (I_{CL}) を観測した

(第2章 図 2.7-9 等)

という実験結果を得た。通常、抵抗の高い Ib ダイヤモンドに電流を流すためには、大きな電圧の印加が必要となる¹⁾。しかし本研究では電極間隔を狭くすることで、試料中に大きな電界が、100 V 程度の印加であっても発生した結果、Ib ダイヤモンド中の電流が観測されたものと考えている。ただし、このような高電界が発生した場合、試料の材料に関係なく電流が流れる可能性も考えられる。例として、図 4.1 に示したように I_{CON} と I_{CL} がともに、F-N トンネリングのような電界電子放出による、電極金属から真空への電子放出であるならば、基板材料に関わらず観測されると考えられる。そこで、Ib ダイヤモンドの代わりにサファイア基

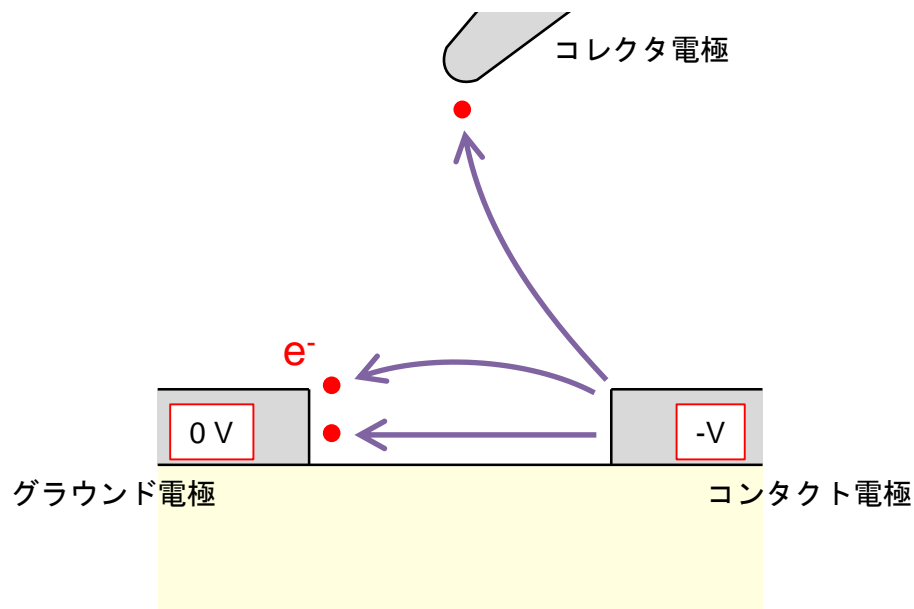


図4.1 コンタクト電流とコレクタ電流がともに電極から真空へ電界電子放出による場合

板を用いて、同様の電極構造を作製し実験を行ったところ、

- サファイア試料を用いた実験において、 V_{CON} の印加による I_{CON} は観測されなかった
(図 2.11)

という結果が得られた。また、Ib ダイヤモンドを用いた測定の際に、流れる I_{CON} が大きくなるにつれて、

- ダイヤモンド中の欠陥を介した再結合発光（可視領域）が観測された
(図 2.14,15)

という結果が得られた。以上の実験結果から、

- ▷ I_{CON} はIb ダイヤモンドの内部を流れている
- ▷ その際、Ib ダイヤモンドの内部に電子と正孔が、双方ともに定常的に存在している

と考えられる。通常、熱平衡状態の半導体内部において、電子濃度 n と正孔濃度 p の積は一定となり (np 積一定)、 np 積の大きさはバンドギャップの大きさに依存する²⁾。

$$np = n_i^2 = N_C N_V \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (4.1)$$

式中の n_i は固有キャリア濃度、 N_C と N_V はそれぞれ伝導帯・価電子帯の実効状態密度、 E_g はバンドギャップ、 k はボルツマン定数、 T は温度である。ダイヤモンドのバンドギャップは 5.5 eV と広いため、室温付近における np 積は非常に小さいもの ($np \sim 10^{-29} \text{ cm}^{-6}$) となり、電子と正孔が双方ともに測定可能な程、安定して存在することが出来ない。それにも関わらず、ダイヤモンド内に電子と正孔が同時に、定常的に存在するということは、双方のキャリアが供給され続ける必要がある。この両キャリアの供給メカニズムには、「インパクトイオン化」と「ダブルインジェクション」が候補として挙げられる。それぞれのメカニズムについて、概念の模式図を図 4.2 に示す。(a) がインパクトイオン化を、(b) がダブルインジェクションの様子を示している。

インパクトイオン化とは、物質中のキャリア（例えば電子）が強い電界により、バンドギャップ以上のエネルギーまで加速された状態で、価電子帯の電子を伝導帯に励起し、伝導帯に電子、価電子帯に正孔を生成する現象を指す²⁾。

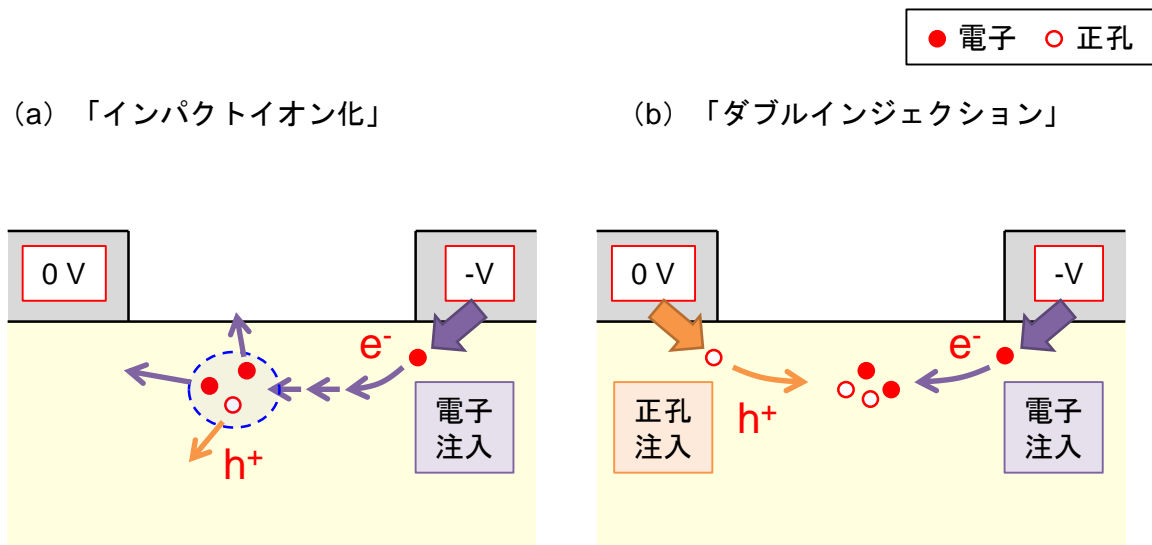


図4.2 ダイヤモンド中に電子と正孔がともに存在するために考えられる注入のメカニズム

また、ここでのダブルインジェクションとは、片側の電極から電子、もう片側の電極から正孔の注入が同時に起こる現象を指す。

4.2 コレクタ電流の放出メカニズム

第2、3章で得られたコレクタ電流 (I_{CL}) については、

- ・ コンタクト電流 (I_{CON}) が流れないと I_{CL} は観測されなかった
(図 2.7-9,18 等)
- ・ コレクタ電圧 (V_{CL}) を変化させると、 I_{CL} も変化した
(図 2.7.8.18.19 等)
- ・ ダイヤモンド表面の終端元素を変えても、 I_{CL} の V_{CON} 特性はあまり変化しなかった
- ・ ダイヤモンド表面の終端元素が変わることで、 I_{CON} の V_{CON} 特性には変化が見られ、その結果コレクタ電流効率 (η_{CL}) も変化した
(図 2.8)
- サファイア試料を用いた実験では、 I_{CL} も観測されなかった
(図 2.11)
- Ib ダイヤモンド以外の、リン添加 n 型、ホウ素添加 p 型 IIb、不純物が添加されていない IIa ダイヤモンド試料の、酸素処理 PEA 表面においても I_{CL} が観測された
(第3章)

という結果が得られた。冷陰極のメカニズムとして、通常議論されるような電界電子放出（F-N トンネリング）の場合は、真空中に設置した電極に高電圧を印加し、陰極表面近傍の真空中に高電界を発生させ、トンネル効果によって電子を引き出すしくみである。一連の測定で得られた I_{CL} が V_{CL} の印加による、電極金属からの電界電子放出によるものであるならば、放出特性は電極金属に依存し、試料材料には影響を受けないと考えられる。しかしながら、サファイアを用いると I_{CL} が観測されなかったこと、Ib 以外のダイヤモンドでも I_{CL} が観測されたことから、真空への電子放出にダイヤモンドが寄与していると判断できる。

また、電圧の印加により発生する電界は電極間の距離に依存し、電極同士が近いほど大きくなる。本研究において、例えば試料コレクタ間距離 (d_{S-C}) が 30 μm 、コンタクト間隔 (S_{CON}) が 400 nm の時、 d_{S-C} は S_{CON} の 75 倍であるように、コレクタ電極は試料表面から遠く離れている。しかしながら、印加されたコンタクト電圧 (V_{CON}) と V_{CL} は同程度であり、試料表面付近に形成される電界の内、 V_{CL} の印加による効果は、 V_{CON} の印加によるものの数十分の一と弱い。

以上を考慮した結果、測定において得られる I_{CL} の大きさの変化は、第 2 章の図 2.19 に示したように、

- ▷ V_{CON} の印加によりダイヤモンド内に I_{CON} が流れるとともに、一定の放出効率 η_{emit} で真空への電子放出が起こる
- ▷ 真空へ出てきた電子は、 V_{CL} の大小によって一定の収集効率 $\eta_{collect}$ でコレクタ電極に到達し、 I_{CL} として観測される

と説明される。 I_{CL} の I_{CON} に対する割合をコレクタ電流効率 η_{CL} とすると、 η_{CL} は放出効率 η_{emit} と収集効率 $\eta_{collect}$ の積で表され、また $\eta_{collect}$ は印加される V_{CL} と V_{CON} の正負、大小関係によって変化すると考えられる。一方で、 V_{CL} を印加することで試料表面付近に生じる電界が、 V_{CON} による電界の数十分の一であること、第 2 章の図 2.21 から分かるように I_{CON} と I_{CL} が強く相関していることを考慮すると、 η_{emit} は I_{CON} に依存すると考えられる。また、ダイヤモンドの種類を変えることで、 η_{CL} にも変化が見られたが、 $\eta_{collect}$ は印加された V_{CL} と V_{CON} の大小関係で決定されるならば、これも η_{emit} の変化を反映していると考えられる。このように η_{emit} は、コレクタ電流のメカニズムを反映した重要な要素である。

本論文で用いたダイヤモンド (001) 面の電子親和力は、表面の終端元素によって変化し、酸素終端表面が +1.7 eV (PEA)、水素終端表面が -1.1 eV (NEA) と報告されている³⁾。しかしながら、興味深いことに電子親和力の正負が変わっても、放出電流量の変化は小さいものであった。電子親和力は伝導帯中の電子が真空へ放出される場合の、ダイヤモンド表面一

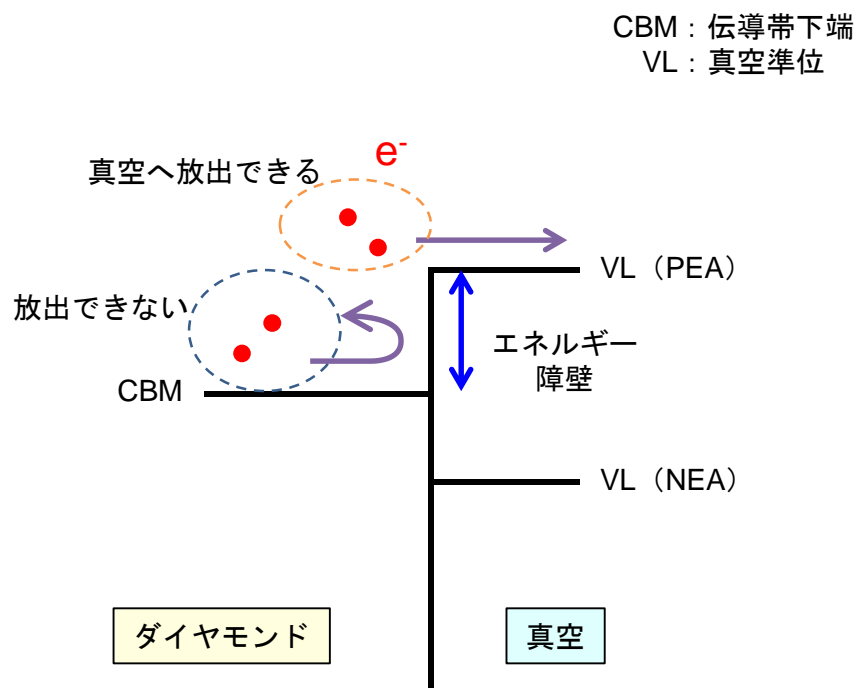
真空界面のエネルギー障壁の高さを示している。NEA 表面の伝導帯からの電子放出の場合に障壁は存在しないが、PEA 表面からの場合には電子親和力相当のエネルギー障壁 (+1.7 eV) が存在する。それにもかかわらず、放出電流量が大きく変化しないということは、ダイヤモンド表面から放出される電子が、平均して障壁高さ以上のエネルギーを持っていないなければならない。熱エネルギー（室温において 26 meV）よりも大きなエネルギーを持った電子を「ホットエレクトロン」と呼ぶが²⁾、図 4.3 (a) のようにダイヤモンド中で発生したホットエレクトロンであっても、熱エネルギーと比べてかなり高いエネルギー（1.7 eV 以上）をもつホットエレクトロンでないと、真空へ電子放出に寄与出来ない。

その上で、真空中へ放出されるためには、その運動方向が重要となる。図 4.3 (b) のように、ダイヤモンド中のホットエレクトロンであっても運動の方向によっては、真空へ出ていくことが出来ない。すなわち、十分なエネルギーを持つホットエレクトロンであり、かつダイヤモンドー真空界面の方向への運動量を持っているもののみが、真空への放出電流に寄与することが出来る。従って、ダイヤモンド中を流れる I_{CON} に対する、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」が発生する割合が、真空への放出効率 η_{emit} に相当すると考えられる。

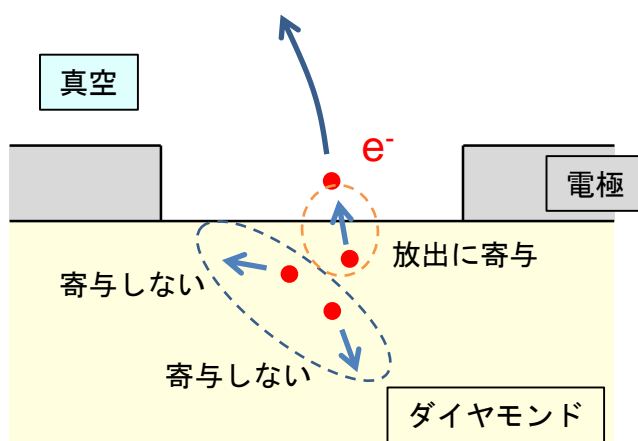
ここまでの実験結果および考察を整理すると、

- ① ダイヤモンドの内部に I_{CON} が流れる
- ② I_{CON} に対して一定の割合で、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」が発生する
- ③ ②で生じたホットエレクトロンが界面を超え、真空への電子放出が起こる
- ④ 真空中の電界の影響を受けて、放出電流の一部がグラウンド電極もしくはコンタクト電極に吸収され、一部がコレクタ電極まで到達する

ことで、真空中のコレクタ電極に I_{CL} が観測されていると推測される。この中で、 I_{CL} の発生のために②が特に重要であり、この「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の発生メカニズム存在することで、ダイヤモンドから真空中への電子放出が観測されたと考えられる。その際、④においてグラウンド電極とコンタクト電極の間に存在する電界は、先程示したように、コレクタ電極との間の電界の数十倍であり、コレクタ電極まで到達するためには、電子が真空へ放出された時点で相当のエネルギー（初速）を持つ必要がある。電子放出が起こる位置などによって条件が変わるが、電界中で電子が受ける力を考慮すると、コレクタ電極へ到達するには、おおむね 1 eV 以上のエネルギーが必要と考えられる。



(a) PEA以上のエネルギーを持つ“ホットエレクトロン”



(b) 真空の方向に運動している“ホットエレクトロン”

図4.3 ダイヤモンド中に存在するホットエレクトロンの内真空への電子放出に寄与できるもの

4.3「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の発生メカニズム

まず、Ib ダイアモンドから継続的に電子放出が起こるためには、伝導電子が定常的に存在する必要がある。ダイアモンドの電子に対するショットキー障壁は高く、室温環境において電子の電極からの注入が起こるためには、トンネル効果が起きるほどの強電界 (10^7 V/cm 以上) が界面に必要となる。電極との界面には、Ib ダイアモンド中の窒素ドナーが形成する、空間電荷領域による電界集中が発生するが、それに加えて、試料の三次元的な構造を反映した電界集中も考慮する必要がある。

図 4.4 に、本研究に用いた試料構造の断面図を用いて、ポアソン方程式から数値計算した、ダイアモンドおよび真空中のポテンシャル分布についての等高線グラフを示した。計算には空間電荷による影響を含めず、その結果として構造的な電界集中の様子が見て取れる。図 4.4 より、電極の端部に電界集中が起こること、またダイアモンド表面と真空界面での誘電率の変化により、ポテンシャルの等高線が屈折している様子が分かる。電極の端に電界が集中することで、主に電極端の付近からダイアモンドへの、キャリアの注入が促進される。注入されたキャリアは、基本的にダイアモンド中の電界に沿ってドリフトする。

ダイアモンド内でホットエレクトロンが発生するメカニズムとしてまず考えられるのが、バルク内の強い電界による加速である。通常、物質内の伝導電子が加速されると、フォノンとの散乱が起こり、エネルギーを失って減速する。しかしながら、フォノンとの散乱が起き

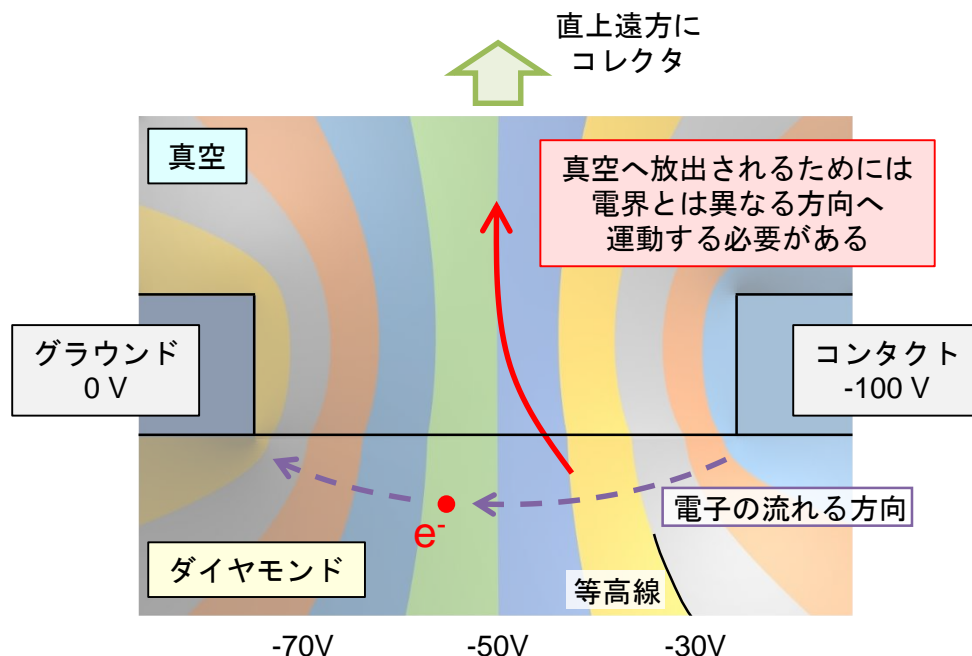


図4.4 ポアソン方程式を用いて計算されたポテンシャルの空間分布

ず、その結果過度に加速されたホットエレクトロンが確率的に発生する。これはラッキーエレクトロンモデルと呼ばれ、ホットエレクトロンの一般的な発生メカニズムの一つである⁵⁾。しかしながら、電界による加速は当然、電界に沿った方向にのみ起こる。ダイヤモンド中の電界は、図 4.4 に示したポテンシャルの等高線に直行する方向に存在しているため、ダイヤモンド中の電子は真空の方向には加速されない。そのため、このような「ラッキーエレクトロン」は、真空への電子放出に寄与することが出来ない。

ホットエレクトロンが運動の方向を変化させるメカニズムの一つに、音響フォノンとの散乱によるものが考えられる。音響フォノン散乱はキャリアの運動量を、ランダムな方向に変化させるため、電界によって加速されたホットエレクトロンが、真空との界面へ運動方向を変える可能性が考えられる。しかしながら、散乱の前後でエネルギーは保存されるが、ダイヤモンド中の音響フォノンのエネルギーは最大で 140 meV 程度であり^{6,7)}、加速されたホットエレクトロンは運動量を変化させにくい。また、ダイヤモンドの酸素処理 PEA 表面からの電子放出には、PEA 表面のエネルギー障壁 (+1.7 eV) を超える必要があり、真空へ放出された後も前述したように、コレクタ電極に到達するためには初速が必要である。このようなエネルギー (2 ~ 3 eV 程度) まで加速されたホットエレクトロンが、真空方向に運動するためには、音響フォノン散乱が数回起こる必要がある。四方八方へ起こる音響フォノン散乱が、真空方向へ選択的に、連続して起こる確率は低いと考えられる。

その上で、ダイヤモンド水素処理 NEA 表面からの電子放出では、真空との界面にエネルギー障壁が無く、少ない回数の音響フォノン散乱で真空へ放出されるはずであるが、ダイヤモンド表面の終端元素により放出電流に大きな違いは見られていない。これらから、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の発生メカニズムは、音響フォノン散乱によるものではないと考えるのが妥当と思われる。

lb ダイヤモンド内に電子・正孔の双方が同時に存在するためには、本章 4.1 で示したように「インパクトイオン化」、「ダブルインジェクション」のどちらか、またはその両方が起こっていると考えられる。また、本章 4.2 において論じたように、コレクタ電流 (I_{CL}) と I_{CON} は強く関係していることから、ダイヤモンドの内部を流れる I_{CON} の一部が、真空へ放出されるためには、ダイヤモンドへのキャリア注入および内部の伝導メカニズムが関係している可能性が高い。そこで、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の発生メカニズムについて、「インパクトイオン化」と「ダブルインジェクション」の場合ごとに、それぞれ考察する。

4.3.1 インパクトイオン化の場合

図 4.2 (a) のように、インパクトイオン化によって電子・正孔が生成されるメカニズムについて考える。インパクトイオン化は、バンドギャップ以上のエネルギーを持ったホットキ

キャリアが、価電子帯の電子を伝導帯に励起することで、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生成する現象を指す²⁾。生成された電子と正孔はキャリアとなるため、インパクトイオン化によりキャリアの増倍が起きる。本論文では、ダイヤモンドに大きな電界（1 MV/cm 以上）を印加しており、フォノン散乱などによりエネルギーを失わずに、過度に加速された「ラッキー」なホットキャリアが確率的に発生すると考えられ、インパクトイオン化が起きている可能性は高い。

1b ダイヤモンドは窒素ドナーを含み、電子の注入を促す方向に空間電荷層が電極界面に形成されるため、メインキャリアは電子であると考えられる。そのため 1b ダイヤモンドでは、電極から注入された電子が加速されてホットエレクトロンとなり、インパクトイオン化を起こして電子と正孔を生成することで、最終的に 2 個の電子と 1 個の正孔が残る。その際、インパクトイオン化の前後で、エネルギーと運動量がそれぞれ保存しなければならない。始状態のホットエレクトロン 1 個のエネルギーと運動量と、終状態の電子 2 個と正孔 1 個の合計が等しくなる場合にのみ、インパクトイオン化が起こりうる。半導体中の電子及び正孔は、それぞれエネルギーと運動量の分散関係を持っており、許された状態しか取ることが出来ない。そのため、エネルギーがバンドギャップ（5.5 eV）程度のホットキャリアでは、インパクトイオン化が起きる確率（頻度）は低い。インパクトイオン化が継続的に起こるためには、通常バンドギャップの 1.5 倍程度まで加速される必要があるとされる⁸⁾。ダイヤモンド中のインパクトイオン化は報告されており⁹⁻¹¹⁾、本論文での電界強度でも十分に起こりうると考えられる。

これらを考慮すると、ダイヤモンドのバンドギャップの 1.5 倍（8.2 eV 程度）まで加速されたホットエレクトロンを始状態として、5.5 eV を使って電子と正孔を生成するため、終状態では合計 2.7 eV のエネルギーを、電子 2 個と正孔 1 個で分けることになる。エネルギーは等分される訳ではなく、最高で 2.7 eV のホットエレクトロンが発生する可能性が有る。これは、ダイヤモンド酸素処理 PEA 表面の障壁高（+1.7 eV）より大きく、また真空へ放出された後にも十分な初速が残る。その上で、インパクトイオン化の前後では運動量も保存されるが、終状態では電子 2 個と正孔 1 個の合計の運動量が始状態のホットエレクトロンと等しくなるため、真空方向へ運動量をもつ電子も一定の確率で発生する。

以上を考慮すると、インパクトイオン化というイベントを経ることにより、真空方向へ運動量を持ち、ダイヤモンド PEA 表面の障壁高さよりも大きなエネルギーを持つホットエレクトロンは発生しうる。図 4.5 (a) の模式図に示したように、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の発生メカニズムとして、インパクトイオン化は有力な候補である。

しかしながら、一般的にインパクトイオン化は物質中の不純物濃度に強く依存し、不純物濃度が高いとインパクトイオン化が起きにくくなることが知られている。シリコンや炭化シリコン（SiC）において、不純物濃度が増加するとインパクトイオン化係数が低下するが¹²⁾、

ダイヤモンドでも同様の報告がされている^{13,14)}。Ib ダイヤモンドの窒素濃度は 10^{19} cm^{-3} 台であり、第 3 章で用いたリン添加 n 型ダイヤモンド、IIb ダイヤモンド、IIa ダイヤモンドよりも不純物濃度が高い。そのため、Ib ダイヤモンドではインパクトイオン化は起きにくいと考えられるが、第 3 章で示したように測定されたコレクタ電流 (I_{CL}) は、Ib ダイヤモンドが最も大きかった。真空への電子放出の直接的な原因がインパクトイオン化であるならば、得られた I_{CL} と不純物濃度に相関が見られるはずだが、そのような結果は得られていない。

また、インパクトイオン化係数は cm^{-1} で定義されるように、インパクトイオン化が起きる頻度は距離に依存する²⁾。これは、同じ電界ならば電極間隔が広い方が、インパクトイオン化が起きやすいことを意味し、電子放出の原因がインパクトイオン化であるならば、得られる I_{CL} は電極間隔に依存すると予想される。しかしながら、Ib ダイヤモンドでの測定 (図 2.9) の、 V_{CON} が負の領域において、コンタクト間隔 (S_{CON}) を変化させても、 I_{CON} と I_{CL} の割合 ($\eta_{collect}$) はあまり変化しなかった。この領域は、収集効率 $\eta_{collect}$ が試料コレクタ間距離 (d_{S-C}) に依存せず、ほぼ同一になっていると予想されたため、 I_{CL} がインパクトイオン化によるものならば、 S_{CON} が広い方が I_{CL} も大きくなるはずと考えられるが、そのような結果が得られていない。

このように、本研究で得られた I_{CL} がインパクトイオン化によるものである可能性は有るものの、それでは説明できない実験結果も散見される。

4.3.2 ダブルインジェクションの場合

次に、図 4.2 (b) に示したような「ダブルインジェクション」によって、電子と正孔の注入が起きている場合について議論する。

ダイヤモンド表面と金属界面には強いピニングが存在し、リン添加 n 型ダイヤモンドの実験結果から電子に対して 4.3 eV⁴⁾、ホウ素添加 p 型ダイヤモンドの実験結果から正孔に対して 1.2 eV 程度¹⁵⁾のショットキー障壁が報告されている。Ib ダイヤモンドは高抵抗であるため、電氣的に障壁高を求めることは難しいが、Ib ダイヤモンドにも同程度のショットキー障壁の存在が推測される。一般的に、金属からのキャリア注入は、ショットキー障壁の高さにより大きく左右されるが、電子に対するショットキー障壁は 4.3 eV と非常に高い。しかしながら、Ib ダイヤモンド中に高濃度含まれる窒素ドナーは、電子を放出することで空間電荷領域を形成し、電極からの電子注入を促進させる方向に電界集中が起こる。それに加えて、試料構造を反映して、電極端にも形状による電界集中が起こる。これらの影響を受けて金属中の電子が、高いエネルギー障壁をトンネリングにより透過し、電子の伝導帯への注入が起こると考えられる。それに対して、正孔に対する障壁は電子に対する障壁の 1/3 以下である。そのため、正孔は空間電荷による電界集中なしに障壁を超えることで、Ib ダイヤモンドへ注入される可能性が考えられる。以上を総合すると、Ib ダイヤモンドに電子・正孔の双方が、

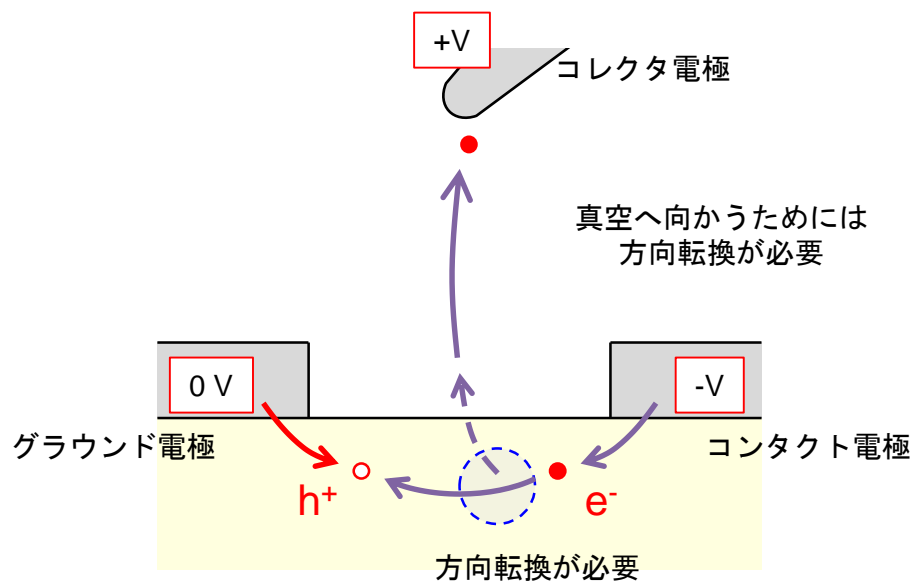
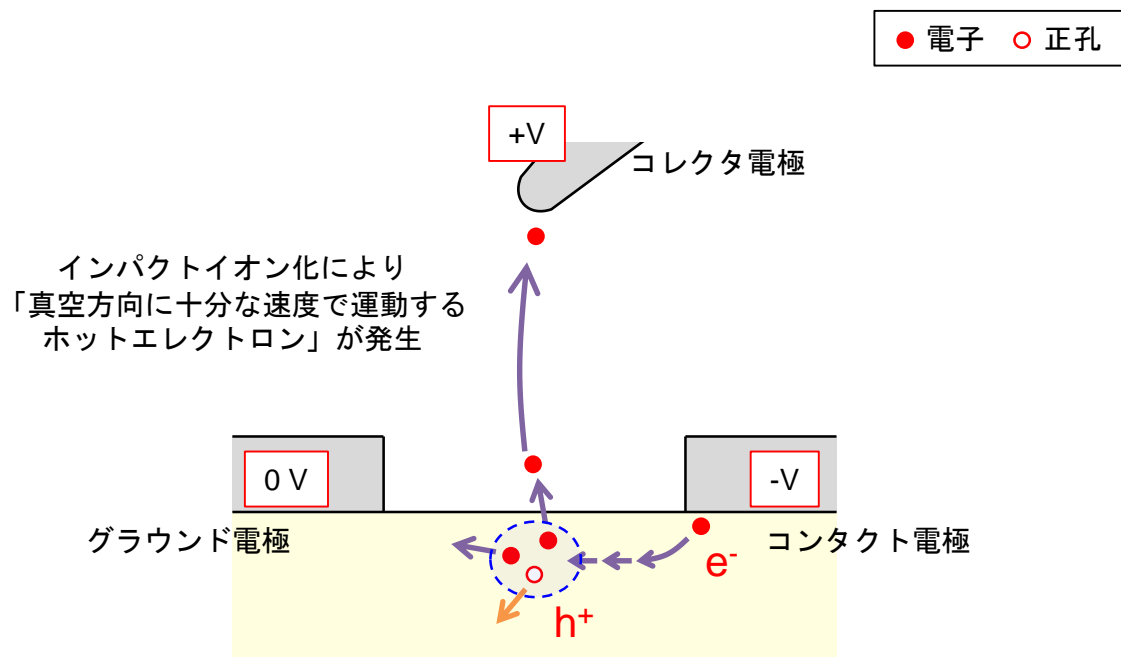


図4.5 電子と正孔の注入メカニズムとそれぞれの場合に考えられる真空への電子放出メカニズム

それぞれの電極から注入されるような「ダブルインジェクション」は、起こりうると考えている。

ダブルインジェクションによって、ダイヤモンド内の電子・正孔双方の存在は説明することが出来る。しかしながら、図 4.5 (b) に示したように、真空への電子放出には「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」しか寄与できないため、その生成メカニズムが別途必要となる。ダイヤモンド内で、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」が生成されるメカニズムの候補として、励起子オージェ過程¹⁶⁻¹⁸⁾が考えられる。

第 1 章で紹介したが、ダイヤモンド中の励起子は結合エネルギーが強く、室温においても存在することができる。励起子オージェ過程とは、励起子を形成している電子と正孔の内、一方が欠陥などのディープレベルにトラップされ、その際に発生するエネルギーをもう一方が受け取ことで、ホットキャリアが生成される現象であり、低温環境下のシリコンにおいて報告されている。通常の 3 キャリアによるオージェ過程と異なり、励起子を構成している電子と正孔は近距離（ボア半径）に位置しているため、励起子オージェ過程はキャリア濃度が低い場合でも起きやすい。そのため、室温環境下でも励起子が存在するダイヤモンドでは、励起子オージェ過程を考慮する必要がある。

励起子オージェ過程は、第 1 章の図 1.5 に示したように、電子と正孔のどちらかが捕獲されるかによって異なり、電子が捕獲される場合はホットホールが、正孔が捕獲される場合にはホットエレクトロンが生成される。また、励起子オージェ過程の方向性はランダムだと考えられ、真空方向へ運動するものが一定の確率で生成される。このように、励起子オージェの正孔捕獲過程は、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の生成メカニズムとなりうると思われる。

励起子オージェの正孔捕獲過程には、正孔をトラップする準位が必要であるが、深いドナー準位はその候補となる。Ib ダイヤモンド中の窒素が形成するドナー準位は、伝導帯下端より 1.7 eV 下と非常に深いことから、室温付近においてはそのほとんどがイオン化しておらず、電子で占められているため、正孔をトラップすることができる。窒素準位への正孔捕獲による、励起子オージェ過程で発生するホットエレクトロンのエネルギーは、5.5 eV（バンドギャップ）から 0.08 eV（励起子の結合エネルギー）と 1.7 eV（窒素のドナー準位）を引いた、3.7 eV 程度となる。これはダイヤモンド酸素処理表面の PEA (+1.7 eV) よりも十分大きいため、真空中への放出が可能である。同様に、リンの形成するドナー準位（伝導帯下端より 0.57 eV 下）を介して発生するホットエレクトロンも 4.8 eV 程度となり、真空への放出は可能である。このようなエネルギーのホットエレクトロンであれば、PEA の障壁を超えた後にも、真空中で 2 eV 程度の初速を持つため、コレクタ電極への到達が可能と考えられる。このとき、励起子オージェ過程の起こる頻度は、ドナー準位の濃度に依存すると考えられ、不純物濃度が高い Ib ダイヤモンドにおいて大きな I_{CL} が得られたという測定結果と矛盾しない。また、ホウ

素によるアクセプター準位を含んだ Ib ダイヤモンドでは正孔捕獲過程が起こりにくく、得られた I_{CL} が小さかったと考えられる。

しかしながら、ダイヤモンド中の励起子オージェ過程については、実験報告がいまだ存在していない。そのため、本研究におけるコレクタ電流が励起子オージェ過程によるものと断言は出来ず、今後の更なる研究が必要と考えている。

4.4 電子放出特性についての改善策

前項までの考察から、真空への電子放出について、ダイヤモンド内で生成された「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の寄与が示唆された。今後は、その生成メカニズムの確定とともに、電子放出源としての特性向上が望まれる。

電子放出源として用いるためには、印加電圧の更なる低減と、放出電流の増加が求められる。この内、印加電圧の低減については、まずダイヤモンド上共平面電極の間隔を狭めることで、可能であると考えられる。本研究において用いた、コンタクト間隔 (S_{CON}) は最小のもので 400 nm であったが、電極形成プロセスの改善により更に狭めることが可能である。また、第 3 章において示したように S_{CON} が狭い場合において、得られたコレクタ電流 (I_{CL}) は Ib ダイヤモンドの方が大きかったものの、リン添加 n 型ダイヤモンドを用いることで印加電圧が低減できる。そこで、Ib ダイヤモンドを試料として、共平面電極の直下にのみリン添加 n 型層を形成することで、Ib ダイヤモンドの大きな放出電流と、リン添加 n 型ダイヤモンドの低い印加電圧の両立が可能と考えられる。

放出電流量の増加させるためには、ダイヤモンドに流すコンタクト電流 (I_{CON}) を増加と、電子放出効率 (η_{CL}) の向上が考えられる。 I_{CON} を増加させるためには、放熱機構を備えた上で、素子を並列化することで対処可能と考える。 η_{CL} については、共平面電極の形状、セットアップの改善によって一定の向上が可能とみられる。例えば、ダイヤモンド基板の裏面に電極を用意し電圧を印加することで、 I_{CON} の流れる領域を真空界面近傍に制限することで、 I_{CON} の電流密度およびダイヤモンド内のキャリア濃度が増加すると考えられる。これは特に、4.3 で示したダブルインジェクションの場合において、キャリア濃度の増加とともに励起子濃度も増加し、励起子オージェ過程の頻度が上がることで、「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」の生成量を増やすことが出来る。また、4.2 で示したインパクトイオン化の場合であっても、生成された「真空方向に十分な速度で運動するホットエレクトロン」が真空へ向かう途中で、ダイヤモンド内に再吸収される可能性が減少し、結果として η_{CL} の向上が期待できる。

これらの改善策を複合的に講ずることで、印加電圧の低減と放出電流量の増加が可能と考えられる。本論文で得られた知見を活用し、最終的には真空パワーデバイスとして応用されるような、高効率なダイヤモンド電子放出源が開発されることを期待する。

参考文献

- 1) M. W. Geis, J. C. Twichell, and T. M. Lyszczarz, J. Vac. Sci. Technol. B 14, 2060 (1996).
- 2) S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices" (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969).
- 3) F. Maier, J. Ristein, and L. Ley, Phys. Rev. B 64, 165411 (2001).
- 4) M. Suzuki, S. Koizumi, M. Katagiri, T. Ono, N. Sakuma, H. Yoshida, T. Sakai, and S. Uchikoga, Phys. Status Solidi A 203, 3128 (2006).
- 5) S. Tam, P. Ko, and C. Hu, IEEE Transactions on Electron Devices ED-31, 1116 (1984).
- 6) J. L. Warren, J. L. Yarnell, G. Dolling, and R. A. Cowley, Phys. Rev. 158, 805 (1967).
- 7) P. J. Dean, E. C. Lightowers, and D. R. Wight, Phys. Rev. 140, A352 (1965).
- 8) 柳井久義、伴野正美 編集「半導体の物性工学」(オーム社、1967 年)。
- 9) M. Yamamoto, T. Watanabe, M. Hamada, T. Teraji, and T. Ito, Appl. Surf. Sci. 244, 310 (2005).
- 10) M. Hamada, T. Teraji, and T. Ito, J. Appl. Phys. 107, 063708 (2010).
- 11) T. Watanabe, M. Irie, T. Teraji, T. Ito, Y. Kamakura, and K. Taniguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 40, L717 (2001).
- 12) A. O. Konstantinov, Q. Wahab, N. Nordell, and U. Lindefelt, J. Electron. Mater. 27, 335 (1998).
- 13) A. Hiraiwa and H. Kwarada, J. Appl. Phys. 114, 034506 (2013).
- 14) A. Hiraiwa and H. Kwarada, J. Appl. Phys. 117, 124503 (2015).
- 15) H. Kiyota, E. Matsushima, K. Sato, H. Okushi, T. Ando, M. Kamo, Y. Sato, and M. Iida, Appl. Phys. Lett. 67, 3596 (1995).
- 16) A. Hangleiter, Phys. Rev. Lett. 55, 27 2976 (1985).
- 17) A. Hangleiter, Phys. Rev. B 35, 17 9149 (1987).
- 18) A. Hangleiter, Phys. Rev. B 37, 5 2594 (1988).

第 5 章 総括

本研究では、ワイドバンドギャップ半導体の一つである、ダイヤモンドを用いた電子放出源に注目した。ダイヤモンドの中でも高抵抗である、窒素添加 lb ダイヤモンドを用いて、新しいタイプの電子放出デバイスを作製し、実際に真空への電子放出を観測した。本章では、各章において述べた内容、得られた結果をまとめ、本研究について総括する。

第 1 章では、本研究で用いたダイヤモンドについて紹介した。ダイヤモンドは、その水素終端面の電子親和力が負（NEA）となることから、低印加電圧で動作する電子放出源の開発が期待されていること、その中でも窒素を含んだダイヤモンドから、低い印加電圧での電子放出が報告されていることを述べた。そこで本研究では、窒素添加 lb ダイヤモンドを用いた電子放出デバイスを作製し、電子放出メカニズムについて理解することを目的とし、詳細な測定を行ったことを述べた。

第 2 章では、窒素添加 lb ダイヤモンド表面上に、狭間隔共平面電極を形成した試料を用いて、真空中で電流電圧測定を行った。lb ダイヤモンドは非常に高抵抗であるが、電極の間隔を $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下に狭めることで、 100 V 程度の印加電圧でも電流が得られることを確認した。また、lb ダイヤモンドに電流を流した際に、同時に真空への放出電流が観測された。ダイヤモンドの酸素終端面の電子親和力は正（PEA）を示すが、驚くべきことに、真空への放出電流はダイヤモンド PEA 表面においても得られ、その電流量も水素処理 NEA 表面と同程度であった。そこで、lb ダイヤモンド上の共平面電極間を流れるコンタクト電流と、真空中のコレクタ電極に到達したコレクタ電流について、それぞれ詳細な測定を行った。その結果、コンタクト電流については、サファイア基板では流れなかったこと、コンタクト電流とともに可視発光がみられたことから、lb ダイヤモンド内部を流れており、電子・正孔双方が定常的に存在することが示唆された。コレクタ電流については、サファイア基板を用いた時には見られなかったことから、ダイヤモンドから真空への電子放出が起こっており、ダイヤモンド内を流れる電子の一部が、何らかのメカニズムによって真空へ放出されたのち、一定の効率でコレクタ電極まで到達すると考えられることを述べた。

第 3 章では、lb ダイヤモンドに代わってリン添加 n 型ダイヤモンド、ホウ素添加 p 型 lb ダイヤモンド、不純物が添加されていない la ダイヤモンドを用いて同様の測定を行い、得られた結果について比較した。その結果、4 種類のダイヤモンド全てにおいて、酸素処理 PEA 表面を用いてもコレクタ電流が観測された。しかしながら、真空への放出効率は不純物によって変化し、最も効率が高いのは lb ダイヤモンドである事が分かった。

第 4 章では、第 2 章、第 3 章で得られた測定結果を元に、コンタクト電流とコレクタ電流のキャリア伝導、放出メカニズムについて考察した。電子と正孔がダイヤモンド中に存在するためのメカニズムとして、「インパクトイオン化」と「ダブルインジェクション」が候補に

挙げられた。また、ダイヤモンドから真空への電子放出には、ダイヤモンド中で生成された「真空の方向へ十分なエネルギーを持ったホットエレクトロン」のみが寄与できること、その生成メカニズムはダイヤモンド内部の伝導と関係し、特に電子と正孔の同時存在がその鍵を握ることを述べた。そこで、「インパクトイオン化」と「ダブルインジェクション」の場合について、考えられる「真空の方向へ十分なエネルギーを持ったホットエレクトロン」の生成メカニズムをそれぞれ議論した。その上で、印加電圧の低減と放出電流量の増加により、電子放出源としての特性を向上させるため、考えられる改善策について提案した。

本研究の結果を踏まえ、今後は電子放出の直接的な原因となる、「真空の方向へ十分なエネルギーを持ったホットエレクトロン」の生成メカニズムの確定が望まれる。また、提案した改善策を実行し、ダイヤモンドを用いた電子放出源の特性を向上させることが期待される。本研究で得られた知見を活かし、最終的には真空パワーデバイスとして応用されるような、低電圧と大電流を兼ね備えた高効率な電子放出源が、近い将来に開発されることを期待している。

謝辞

本研究を行うにあたって、数々の我儘を聞いていただき、本当に長い間に渡って辛抱強く御指導くださいました、筑波大学大学院連携大学院教授であり産業技術総合研究所（産総研）の山崎聡博士に深く感謝いたします。

本論文を執筆するにあたり、副査を快く引き受けてくださり、御指導してくださいました、筑波大学大学院数理物質科学研究科の山部紀久夫教授、佐々木正洋教授に感謝いたします。

本研究を行うにあたって、数々の御助言をいただき、また常日頃から議論に付き合ってくださいました、産総研の大串秀世博士、竹内大輔博士、牧野俊晴博士、小倉政彦博士、加藤宙光博士、松本翼博士に感謝いたします。

本研究を行うにあたって、日常的な議論のみならず、話し相手など日々を過ごす上で色々とお世話になりました、筑波大学大学院数理物質科学研究科電子・物理工学専攻の桑原大輔氏、川島宏幸氏、白田和也氏、大阪府立大学大学院の真鍋美世氏、東京工業大学大学院の星野雄斗氏に感謝いたします。

本研究を行う上で、実験への協力など色々とお世話になりました、産総研の梅野陽太氏、佐久間裕美氏、千田めぐみ氏、田澤亜美氏、伊藤英雄氏、川口哲也氏、物質・材料研究機構の大井暁彦博士、大木知子氏、菅谷博樹氏に感謝いたします。

産総研で執務するにあたり、多くの事務手続きを引き受けてくださるとともに、話し相手など日々を過ごす上で色々とお世話になりました、産総研の原田伊吹氏、三上舞子氏に感謝いたします。

国際基督教大学の斎藤市太郎博士、増澤智昭博士、大西正徳氏には、日常的な議論のみならず、時には良き相談相手となっていていただき、とても感謝しています。

国際基督教大学学部、大学院修士課程在籍時のみならず、筑波大学博士後期課程へ進学した後もお世話になり、本論文を執筆するにあたって副査を快く引き受けてくださり、本当に長い間に渡って、時には厳しく御指導くださいました、国際基督教大学の岡野健教授に深く感謝いたします。

同様に、直接師事はしていないにもかかわらず、学部生の時から長きに渡って、また研究以外の事柄に関しても、色々な面で御指導御鞭撻いただきました、産総研の山田貴壽博士に深く感謝いたします。

最後に、本研究を行う間に限らず、遠い以前から日々の生活、精神的なサポートなど、毎日のように助けていただき、また励ましてくださいました、両親と妹に深く感謝いたします。特に両親が、これほど長く学び続けることに理解を示してくださらなければ、本論文の執筆はあり得ませんでした。

研究業績

査読付き原著論文（筆頭著者）

1. Y. Kudo, T. Yamada, H. Yamaguchi, T. Masuzawa, I. Saito, S. Shikata, C. E. Nebel, and K. Okano, Jpn. J. Appl. Phys. 47, pp. 8921–8924 (2008).
2. Y. Kudo, Y. Sato, T. Masuzawa, T. Yamada, I. Saito, T. Yoshino, W. J. Chun, S. Yamasaki, and K. Okano, J. Vac. Sci. Technol. B 28, pp. 506–510 (2010).
3. Y. Kudo, D. Takeuchi, D. Kuwabara, T. Makino, M. Ogura, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, Jpn. J. Appl. Phys. 53, 05FP08 (2014).

査読付き原著論文（共著者）

1. T. Yamada, H. Kato, S. Shikata, C. E. Nebel, H. Yamaguchi, Y. Kudo, and K. Okano, J. Vac. Sci. Technol. B 24, pp. 967–970 (2006).
2. T. Yamada, H. Yamaguchi, Y. Kudo, K. Okano, S. Shikata, and C. E. Nebel, J. Vac. Sci. Technol. B 25, pp. 528–531 (2007).
3. T. Yamada, C. E. Nebel, K. Somu, H. Uetsuka, H. Yamaguchi, Y. Kudo, K. Okano, and S. Shikata, Phys. Status Solidi A 204, pp. 2957–2964 (2007).
4. N. Kato, T. Masuzawa, Y. Kudo, Y. Kuwajima, H. Yamaguchi, K. Okano, T. Yamada, I. Saito, T. Butler, N. L. Rupesinghe, and G. A. J. Amaratunga, Diamond Relat. Mater. 17, pp. 95–99 (2008).
5. H. Yamaguchi, I. Saito, Y. Kudo, T. Masuzawa, T. Yamada, M. Kudo, Y. Takakuwa, and K. Okano, Diamond Relat. Mater. 17, pp. 162–166 (2008).
6. H. Yamaguchi, Y. Kudo, T. Masuzawa, M. Kudo, T. Yamada, Y. Takakuwa, and K. Okano, J. Vac. Sci. Technol. B 26, pp. 730–734 (2008).
7. T. Masuzawa, Y. Shiraki, Y. Kudo, I. Saito, H. Yamaguchi, T. Yamada, and K. Okano, Appl. Surf. Sci. 254, pp. 6285–6288 (2008).
8. H. Yamaguchi, T. Masuzawa, S. Nozue, Y. Kudo, I. Saito, J. Koe, M. Kudo, T. Yamada, Y. Takakuwa, and K. Okano, Phys. Rev. B 80, 165321 (2009).
9. T. Masuzawa, Y. Sato, Y. Kudo, I. Saito, T. Yamada, A. T. T. Koh, D. H. C. Chua, T. Yoshino, W. J. Chun, S. Yamasaki, and K. Okano, J. Vac. Sci. Technol. B 29, 02B119 (2011).
10. I. Saito, W. Miyazaki, M. Onishi, Y. Kudo, T. Masuzawa, T. Yamada, A. Koh, D. Chua, K. Soga, M. Overend, M. Aono, G. A. J. Amaratunga, and K. Okano, Appl. Phys. Lett. 98, 152102(2011).
11. A. T. T. Koh, Y. M. Foong, J. Yu, D. H. C. Chua, A. T. S. Wee, Y. Kudo, and K. Okano, J. Appl. Phys. 110, 034903 (2011).

査読付きプロシーディング（筆頭著者）

1. Y. Kudo, T. Yamada, H. Yamaguchi, T. Masuzawa, I. Saito, S. Shikata, C. E. Nebel, and K. Okano, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1039-P15-12 (2008).

査読付きプロシーディング（共著者）

1. H. Yamaguchi, I. Saito, Y. Kudo, T. Masuzawa, T. Yamada, M. Kudo, Y. Takakuwa, and K. Okano, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 0956-J11-06 (2007).
2. H. Yamaguchi, Y. Kudo, T. Masuzawa, Y. Shiraki, I. Saito, M. Kudo, T. Yamada, Y. Takakuwa, and K. Okano, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1039-P15-11 (2008).

査読無しプロシーディング（筆頭著者）

1. 工藤唯義、増澤智昭、佐藤祐介、斎藤市太郎、山田貴壽、Angel T. T. Koh、Daniel H. C. Chua、吉野輝雄、田旺帝、山崎聡、岡野健、電子情報通信学会技術研究報告 Vol.110、No.249 pp. 11-15 (2010).

査読無しプロシーディング（共著者）

1. 山田貴壽、長谷川雅考、ネーベル クリストフ、工藤唯義、山口尚登、増澤智昭、岡野健、電子情報通信学会技術研究報告 Vol.110、No.249 pp. 17-21 (2010).
2. 山田貴壽、長谷川雅考、ネーベル クリストフ、工藤唯義、増澤智昭、岡野健、谷口尚、電子情報通信学会技術研究報告 Vol.111、No.248 pp. 47-52 (2011).

国際会議発表

1. OH. Yamaguchi, I. Saito, Y. Kudo, T. Masuzawa, T. Yamada, M. Kudo, Y. Takakuwa, and K. Okano, 2006 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston USA, Nov. (2006).
2. OY. Kudo, T. Masuzawa, H. Yamaguchi, S. Shikata, C. E. Nebel, T. Yamada, and K. Okano, 2007 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston USA, Nov. (2007).
3. OH. Yamaguchi, Y. Kudo, T. Masuzawa, M. Kudo, T. Yamada, Y. Takakuwa, and K. Okano, 2007 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston USA, Nov. (2007).
4. OY. Kudo, D. Takeuchi, T. Makino, M. Ogura, H. Kato, H. Okushi, and S. Yamasaki, 2013 JSAP-MRS Joint Symposia, Kyoto Japan, Sep. (2013).

国内会議発表

1. O山口尚登、斎藤市太郎、工藤唯義、増澤智昭、山田貴壽、工藤政都、高桑雄二、岡野健：第 54 回応用物理学関係連合講演会；青山学院大学 2007 年 3 月

2. ○工藤唯義、増澤智昭、山口尚登、斎藤市太郎、C. E. Nebel、鹿田真一、山田貴壽、岡野健：第 21 回ダイヤモンドシンポジウム；長岡技術科学大学 2007 年 11 月
3. ○増澤智昭、白木善史、山口尚登、工藤唯義、斎藤市太郎、山田貴壽、岡野健：第 21 回ダイヤモンドシンポジウム；長岡技術科学大学 2007 年 11 月
4. ○山口尚登、工藤唯義、増澤智昭、白木善史、斎藤市太郎、工藤政都、山田貴壽、高桑雄二、岡野健：第 55 回応用物理学関係連合講演会；日本大学 2008 年 3 月
5. ○山田貴壽、長谷川雅考、増澤智昭、工藤唯義、岡野健、谷口尚：第 58 回応用物理学関係連合講演会；2011 年春季第 58 回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 2011 年 3 月
6. ○山田貴壽、長谷川雅考、工藤唯義、増澤智昭、岡野健：第 72 回応用物理学会学術講演会；山形大学 2011 年 8 月
7. ○増澤智昭、加藤理親、大西正徳、工藤唯義、斎藤市太郎、山田貴壽、岡野健：第 59 回応用物理学関係連合講演会；早稲田大学 2012 年 3 月
8. ○斎藤市太郎、大西正徳、小見山薫、工藤唯義、増澤智昭、加藤理親、山田貴壽、Daniel Chua、Angel Koh、岡野健：第 59 回応用物理学関係連合講演会；早稲田大学 2012 年 3 月
9. ○工藤唯義、竹内大輔、岡野健、山崎聡：第 73 回応用物理学会秋季学術講演会；愛媛大学・松山大学 2012 年 9 月
10. ○工藤唯義、竹内大輔、牧野俊晴、小倉政彦、大串秀世、山崎聡：第 60 回応用物理学会春季学術講演会；神奈川工科大学 2013 年 3 月
11. ○工藤唯義、竹内大輔、牧野俊晴、小倉政彦、加藤宙光、大串秀世、山崎聡：第 74 回応用物理学会秋季学術講演会；同志社大学 2013 年 9 月
12. ○工藤唯義、竹内大輔、加藤宙光、牧野俊晴、小倉政彦、大串秀世、山崎聡：第 75 回応用物理学会秋季学術講演会；北海道大学 2014 年 9 月